

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-331848

(43)Date of publication of application : 21.11.2003

(51)Int.Cl.

H01M 4/62
H01G 9/00
H01G 9/004
H01G 9/058
H01M 10/40

(21)Application number : 2002-139678

(71)Applicant : SANYO CHEM IND LTD
MATSUSHITA ELECTRIC IND CO
LTD

(22)Date of filing : 15.05.2002

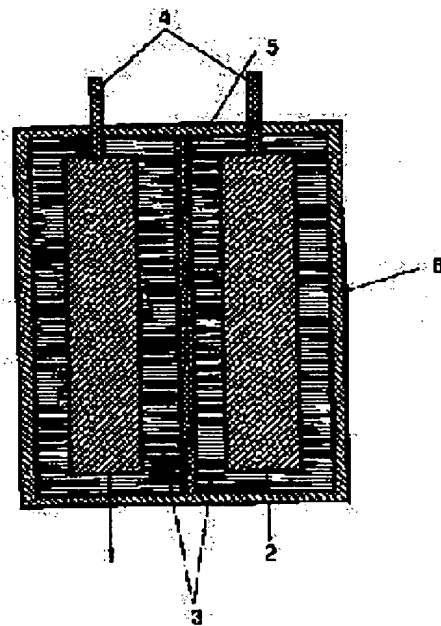
(72)Inventor : MURAHASHI TOMOYUKI
KOBAYASHI YUKARI
YAMADA KATSUNORI
UENO YOSHIYUKI
IMAMURA KOYO

(54) BINDER FOR ELECTRODE OF ELECTROCHEMICAL ELEMENT AND METHOD FOR MANUFACTURING ELECTRODE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a binder for an electrode material forming an electrode having improved strength, and to provide a method for manufacturing the electrode and an electrochemical element.

SOLUTION: This binder for the electrode of the electrochemical element comprises (A) a vinyl polymer thermoplastic thickener in which hydrophilic nature and a hydrophobic nature are reversibly varied at constant transition temperature ($T^{\circ}\text{C}$); (B) water dispersing binder resin; and (C) a salt of group I-VII metals of the periodic table; the electrode of the electrochemical element is manufactured in such a way that an electrode material dispersion solution is poured in a mold or applied to a substrate at a temperature lower of 10°C or lower than the transition temperature ($T^{\circ}\text{C}$) and dried at a temperature higher than the transition temperature ($T^{\circ}\text{C}$), and a primary battery, a secondary battery, an aluminum electrolytic capacitor or an electrical double layer capacitor contain the electrode.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

04.04.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or

application converted registration]
[Date of final disposal for application]
[Patent number]
[Date of registration]
[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]
[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]
[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-331848

(P2003-331848A)

(43)公開日 平成15年11月21日(2003. 11. 21)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト*(参考)
H 0 1 M 4/62		H 0 1 M 4/62	Z 5 H 0 2 9 B 5 H 0 5 0 C
H 0 1 G 9/00 9/004		10/40 H 0 1 G 9/00	Z 3 0 1 A
審査請求 未請求 請求項の数20 O L (全 22 頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号 特願2002-139678(P2002-139678)

(22)出願日 平成14年5月15日(2002. 5. 15)

(71)出願人 000002288

三洋化成工業株式会社

京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1

(74)上記1名の代理人 100086586

弁理士 安富 康男 (外1名)

(71)出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(74)上記1名の代理人 100086586

弁理士 安富 康男

最終頁に続く

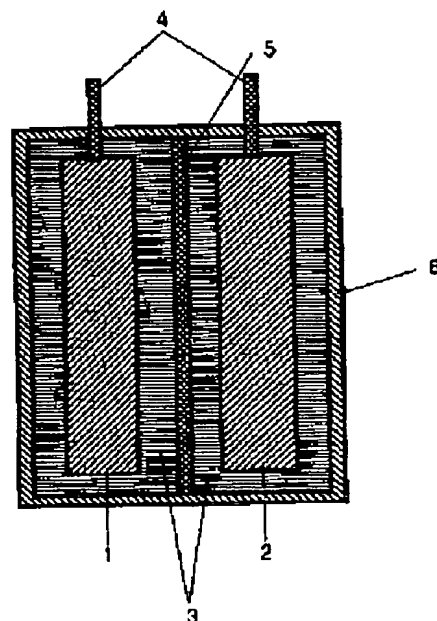
(54)【発明の名称】 電気化学素子の電極用結合剤および電極の製造方法

(57)【要約】 (修正有)

【課題】 改善された電極強度の電極が得られる電極材料用結合剤、該電極の製造方法および電気化学素子を提供する。

【解決手段】 一定の転移温度 (T℃) で親水性と疎水性が可逆的に変化するビニル重合体系熱可逆性増粘剤

(A)、水分散性バインダー樹脂 (B)、および元素周期表 I ~ VII 属の金属の塩 (C) からなる電気化学素子の電極用結合剤；該結合剤を含有する電極材料分散液を、転移温度 (T℃) よりも 10℃ 以上低い温度で、型に注型あるいは基材に塗工した後、転移温度 (T℃) よりも高い温度で乾燥することを特徴とする電気化学素子の電極の製造方法；並びに、該電極を有する一次電池、二次電池、アルミ電解コンデンサまたは電気二重層キャパシタである。



【特許請求の範囲】

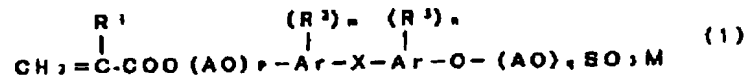
【請求項1】 一定の転移温度（T℃）で親水性と疎水性が可逆的に変化するビニル重合体系熱可逆性増粘剤

（A）、水分散性バインダー樹脂（B）、および元素周期表Ⅰ～Ⅶ族の金属の塩（C）からなる電気化学素子の電極用結合剤。

【請求項2】 （A）が、環状アミンのアルキレンオキシド付加物の（メタ）アクリル酸エステル、炭素数5以上の非環状アミンのアルキレンオキシド付加物の（メタ）アクリル酸エステル、N-アルキルもしくはアルコキシアルキル（メタ）アクリルアミド、N、N-ジ-アルキルもしくはジ-アルコキシアルキル（メタ）アクリルアミド、およびN-（メタ）アクリロイル複素環アミンからなる群から選ばれる含窒素アクリル系単量体の少なくとも1種を必須単量体とする（共）重合体の1種以上である請求項1記載の結合剤。

【請求項3】 （B）が、ビニル重合系樹脂（B1）、ウレタン樹脂（B2）、ポリエステル樹脂（B3）、ポリアミド樹脂（B4）、エポキシ樹脂（B5）およびポリエーテル樹脂（B6）からなる群から選ばれる1種以上である請求項1または2記載の結合剤。

【請求項4】 （B1）が、（メタ）アクリル酸エステル系単量体、（メタ）アクリルアミド系単量体、シアノ*



〔式中、Arは芳香環、R¹は水素原子またはメチル基、R²およびR³は1価炭化水素基であって、m個のR²およびn個のR³のうち少なくとも1つは芳香環を有する炭化水素基である。mおよびnはm+nの平均が1～8となる0または1～5の整数、Xは共有結合、アルキレン基、アルキリデン基、アリールアルキリデン基、酸素原子、硫黄原子、スルホニル基、ビストリフルオロメチルメチレン基もしくはカルボニル基、Mはカチオン、Aは炭素数2～4のアルキレン基、pおよびqはp+qの平均が2～80となる1または2～40の整数を示す。〕

【請求項10】 （A）と（B）の固形分合計重量に基づいて（A）を0.001～30重量%含有する請求項1～9のいずれか記載の結合剤。

【請求項11】 （A）と（B）の固形分合計重量に基づいて（C）を0.001～30重量%含有する請求項1～10のいずれか記載の結合剤。

【請求項12】 （C）が元素周期表のⅡa族、Ⅱb族、Ⅲa族およびⅢb族の金属からなる群から選ばれる1種または2種以上の金属の塩である請求項1～11のいずれか記載の結合剤。

【請求項13】 さらに水溶性高分子（D）を含有する請求項1～12のいずれか記載の結合剤。

【請求項14】 （D）が、ポリビニルアルコール及び

*基含有単量体、スチレン系単量体、ジエン系単量体、アルケニルエステル系単量体、エポキシ基含有単量体、モノオレフィン類、ハロゲン原子含有単量体、複素環含有単量体、不飽和二塩基酸ジアルキルエステル系単量体、シリル基含有単量体、アニオン性単量体、およびカチオン性単量体からなる群から選ばれるビニル単量体の少なくとも1種以上からなる（共）重合体である請求項3記載の結合剤。

【請求項5】 （B1）の少なくとも一部がフッ素原子含有単量体単位を有する樹脂（B12）である請求項3または4記載の結合剤。

【請求項6】 （B1）の少なくとも一部が側鎖にフルオロアルキル基を有する樹脂である請求項3～5のいずれか記載の結合剤。

【請求項7】 （B）からなる水分散液の水相での界面活性剤量が0.01mL/g（樹脂）以下である請求項1～6のいずれか記載の結合剤。

【請求項8】 （B1）からなる水分散液が、重合性乳化剤（d）を用いて得られる樹脂ラテックスである請求項1～7のいずれか記載の結合剤。

【請求項9】 （d）が下記一般式（1）で示される請求項7記載の結合剤。

【化1】

その変性体、（メタ）アクリルアミドおよび／または（メタ）アクリル酸塩の（共）重合体、スチレン-マレイン酸塩共重合体、ポリアクリルアミドのマンニツヒ変性体、ホルマリン縮合型樹脂、ポリアミドポリアミンもしくはジアルキルアミン-エピクロロヒドリン共重合体、ポリエチレンイミン、並びに天然高分子もしくはその誘導体からなる群から選ばれる1種以上である請求項13記載の結合剤。

【請求項15】 請求項1～14のいずれか記載の結合剤と電極材料（E）を含有する電気化学素子用電極材料分散液。

【請求項16】 一定の転移温度（T℃）で親水性と疎水性が可逆的に変化するビニル重合体系熱可逆性増粘剤（A）、水分散性バインダー樹脂（B）、元素周期表Ⅰ～Ⅶ族の金属の塩（C）、電極材料（E）および必要により水溶性高分子（D）を含有する電気化学素子用電極材料分散液。

【請求項17】 電極材料が、遷移金属のカルコゲン化合物、水素吸蔵合金、炭素系材料、パラジウムもしくはその塩、並びに導電性高分子からなる群から選ばれる1種以上である請求項15または16記載の電極材料分散液。

【請求項18】 一次電池、二次電池、アルミ電解コンデンサまたは電気二重層キャパシタの電極用である請求

項15～17のいずれか記載の電極材料分散液。

【請求項19】 請求項15～17のいずれか記載の電極材料分散液を、転移温度（ $T^{\circ}\text{C}$ ）よりも 10°C 以上低い温度で、型に注型あるいは基材に塗工した後、転移温度（ $T^{\circ}\text{C}$ ）よりも高い温度で乾燥することを特徴とする電気化学素子の電極の製造方法。

【請求項20】 請求項15～17のいずれか記載の電極材料分散液から形成された電極を有する一次電池、二次電池、アルミ電解コンデンサまたは電気二重層キャパシタ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は電気化学素子の電極用結合剤に関し、さらに詳しくは一次電池、二次電池、アルミ電解コンデンサおよび電気二重層キャパシタなどの電気化学素子の電極材料分散液、電気化学素子の電極の製造方法、および電気化学素子に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、電気化学素子の電極用結合剤としては、例えば、電気化学素子の電極に充分で均一な空隙を持たせるために、水系の樹脂バインダー（例えば、スチレン-ブタジエン系樹脂の水性バインダーなど）と増粘剤（カルボキシメチルセルロース、ポリビニルアルコールなど）を配合したものなどが提案されている（特開平5-74461号公報、特開平2-66918号公報）。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、これらの結合剤を用いた電極材料分散液は、塗工後の加熱乾燥時に樹脂バインダーのマイグレーションが起りやすく、バインダーが不均一に偏在した電極になり、電極強度が弱いという問題点があった。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは鋭意検討した結果、特定の熱可逆性増粘剤、水分散性バインダー樹脂および特定の塩からなる結合剤並びに電極材料を含む電極材料用分散液は、加熱乾燥時に樹脂バインダーのマイグレーションが起りにくく、改善された電極強度を有する電極が得られることを見出し、本発明に到達した。

【0005】すなわち本発明は、一定の転移温度（ $T^{\circ}\text{C}$ ）で親水性と疎水性が可逆的に変化するビニル重合体系熱可逆性増粘剤（A）、水分散性バインダー樹脂（B）、および元素周期表I～VII族の金属の塩（C）からなる電気化学素子の電極用結合剤；該結合剤と電極材料（E）を含有する電気化学素子用電極材料分散液；一定の転移温度（ $T^{\circ}\text{C}$ ）で親水性と疎水性が可逆的に変化するビニル重合体系熱可逆性増粘剤（A）、水分散性バインダー樹脂（B）、元素周期表I～VII族の金属の塩（C）、電極材料（E）および必要により水溶性高分

子（D）を含有する電気化学素子用電極材料分散液；該電極材料分散液を、転移温度（ $T^{\circ}\text{C}$ ）よりも 10°C 以上低い温度で、型に注型あるいは基材に塗工した後、転移温度（ $T^{\circ}\text{C}$ ）よりも高い温度で乾燥することを特徴とする電気化学素子の電極の製造方法；並びに、該電極材料分散液から形成された電極を有する一次電池、二次電池、アルミ電解コンデンサまたは電気二重層キャパシタである。

【0006】本発明において、（A）の転移温度（ $T^{\circ}\text{C}$ ）は、（A）の固形分1重量%水溶液を徐々に加熱（ $1^{\circ}\text{C}/\text{分}$ ）してゆき、その水溶液が目視により白濁し始める温度を測定することによって求められる。（A）の転移温度（ $T^{\circ}\text{C}$ ）は、通常 20°C 以上、好ましくは $30\sim 95^{\circ}\text{C}$ 、さらに好ましくは $60\sim 80^{\circ}\text{C}$ である。転移温度が 20°C 以上であると、（A）を含有した電極材料分散液の使用時に粘度が高すぎることはなく、取り扱いやすい。なお、電極材料分散液の注型もしくは塗工温度は、通常、（A）の転移温度よりも 5°C 以上低い温度である。また、（A）の増粘性は熱可逆性であり、上記の測定で白濁した水溶液を $T^{\circ}\text{C}$ 以下に冷却して白濁を消失させた後、再度 $T^{\circ}\text{C}$ 以上に加熱すると水溶液が再び白濁することにより（A）の増粘性が熱可逆性であることが確認できる。

【0007】（A）には、熱可逆性増粘性を付与するビニル単量体（a）の単独重合体および2種以上の（a）から構成される共重合体、並びに（a）と他の単量体（b）との共重合体が含まれる。

【0008】（a）としては、（a1）環状アミンのアルキレン（炭素数2～4）オキシド付加物（付加モル数1～40）の（メタ）アクリル酸エステル；モルホリノエチル（メタ）アクリレート、特開平6-9848号公報に記載のものなど、（a2）炭素数5以上の非環状アミンのアルキレン（炭素数2～4）オキシド付加物（付加モル数1～40）の（メタ）アクリル酸エステル；ジイソプロピルアミノエチル（メタ）アクリレートなど、（a3）N-アルキルもしくはアルコキシアルキル（メタ）アクリルアミド（N置換基の総炭素数3～6）；N-イソプロピル（メタ）アクリルアミド、N-メトキシプロピル（メタ）アクリルアミド、および特開平1-14276号公報に記載のもの等、（a4）N、N-ジアルキルもしくはジアルコキシアルキル（メタ）アクリルアミド（N置換基の総炭素数2～8）；N、N-ジエチル（メタ）アクリルアミドおよび特開昭60-233184号公報に記載のもの等、（a5）N-（メタ）アクリロイル複素環アミン；N-（メタ）アクリロイルピロリジンおよびN-（メタ）アクリロイルモルホリン等、（a6）ポリイミノエチレン基（重合度2～50）を有するビニル単量体；テトラエチレンイミンモノ（メタ）アクリルアミドおよび特開平9-12781号公報に記載のもの等、（a7）ポリオキシアルキレン（アル

キレン基の炭素数2~4、重合度3~40)モノオールもしくはジオールのモノ(メタ)アクリレート;テトラエチレングリコールモノエチルエーテルモノ(メタ)アクリレート、ペンタエチレングリコールモノブチルエーテルモノ(メタ)アクリレート、トリオキシプロピレンテトラオキシエチレングリコールモノメチルエーテルモノ(メタ)アクリレート、テトラプロピレングリコールのエチレンオキシド6モル付加物のモノ(メタ)アクリレート等、(a8)ポリオキシアルキレン(アルキレン基の炭素数2~4、重合度3~40)モノオールもしくはジオールのモノビニルフェニルエーテル;テトラエチレングリコールモノメチルエーテルモノビニルフェニルエーテル、ペンタエチレングリコールモノエチルエーテルモノビニルフェニルエーテル、ペンタオキシプロピレンテトラオキシエチレングリコールモノメチルエーテルモノビニルフェニルエーテル、テトラプロピレングリコールのエチレンオキシド8モル付加物のモノビニルフェニルエーテル等、(a9)アルキル(炭素数1~6)ビニルエーテル;メチルビニルエーテル等;が挙げられる。

【0009】(a)のうち、大きな増粘効果を与える点で、好ましいものは(a1)~(a8)、さらに好ましいものは(a1)~(a5)から選ばれる1種以上の単量体である。

【0010】(a)と共重合できる単量体(b)としては、(b1)非イオン性単量体;(b11)(メタ)アクリル酸エステル系単量体:(シクロ)アルキル(炭素数1~22)(メタ)アクリレート[メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、iso-ブチル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、イソデシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、オクタデシル(メタ)アクリレート等];芳香環含有(メタ)アクリレート[ベンジル(メタ)アクリレート、フェニルエチル(メタ)アクリレート等];アルキレングリコールもしくはジアルキレングリコール(アルキレン基の炭素数2~4)のモノ(メタ)アクリレート[2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート];(ポリ)グリセリン(重合度1~4)モノ(メタ)アクリレート;多官能(メタ)アクリレート[(ポリ)エチレングリコール(重合度1~100)ジ(メタ)アクリレート、(ポリ)プロピレングリコール(重合度1~100)ジ(メタ)アクリレート、2,2-ビス(4-ヒドロキシエチルフェニル)プロパンジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート等]、

【0011】(b12)(メタ)アクリルアミド系単量体:(メタ)アクリルアミド、および(a3)~(a

6)以外の(メタ)アクリルアミド系誘導体[N-メチロール(メタ)アクリルアミド、ダイアセトンアクリルアミド等]、(b13)シアノ基含有単量体:(メタ)アクリロニトリル、2-シアノエチル(メタ)アクリレート、2-シアノエチルアクリルアミド等、(b14)スチレン系単量体:スチレンおよび炭素数7~18のスチレン誘導体[α -メチルスチレン、ビニルトルエン、p-ヒドロキシスチレンおよびジビニルベンゼン等]、(b15)ジエン系単量体:炭素数4~12のアルカジエン[ブタジエン、イソプレン、クロロプレン等]、(b16)アルケニルエステル系単量体:カルボン酸(炭素数2~12)ビニルエステル[酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニルおよびオクタン酸ビニル等]、カルボン酸(炭素数2~12)(メタ)アリルエステル[酢酸(メタ)アリル、プロピオン酸(メタ)アリルおよびオクタン酸(メタ)アリル等]、(b17)エポキシ基含有単量体:グリシジル(メタ)アクリレート、(メタ)アリルグリシジルエーテル等、(b18)モノオレフィン類

20 炭素数2~12のモノオレフィン[エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-オクテンおよび1-ドデセン等]、

【0012】(b19)フッ素以外のハロゲン原子含有単量体:塩素、臭素またはヨウ素原子含有単量体、例えば塩化ビニルおよび塩化ビニリデンなど、

【0013】(b110)複素環含有単量体:N-ビニル置換系単量体(N-ビニル-2-ピロリドンおよびN-ビニルスクシンイミドなど)およびN-メチロールマレイミドなど、(b111)不飽和二塩基酸ジアルキルエステル類:マレイン酸ジアルキル(炭素数1~8)エステル、イタコン酸ジアルキル(炭素数1~8)エステル等、(b112)シリル基含有単量体:3-トリメトキシシリルプロピル(メタ)アクリレート等、

【0014】(b2)アニオン性単量体;(b21)モノカルボン酸系単量体:(メタ)アクリル酸、クロトン酸、マレイン酸モノアルキル(炭素数1~8)エステル、イタコン酸モノアルキル(炭素数1~8)エステル、ビニル安息香酸等、(b22)ジカルボン酸系単量体:(無水)マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等、

40 (b23)スルホン酸系単量体:アルケンスルホン酸、(ビニルスルホン酸および(メタ)アリルスルホン酸など)、芳香族スルホン酸(スチレンスルホン酸など)、スルホン酸基含有不飽和エステル[アルキル(炭素数1~10)(メタ)アリルスルホコハク酸エステルおよびスルホアルキル(炭素数2~6)(メタ)アクリレートなど]、(b24)硫酸エステル系単量体:(メタ)アクリロイルポリオキシアルキレン(重合度2~15)硫酸エステル等、(b25)上記アニオン性単量体の塩[ナトリウム塩、カリウム塩等のアルカリ金属塩、トリエタノールアミン等のアミン塩、テトラアルキル(炭素数4

～18) アンモニウム塩等の四級アンモニウム塩] 等;

【0015】(b3) カチオン性単量体; (b31) 1級アミノ基含有単量体: 炭素数3～6のアルケニルアミン[(メタ)アリルアミン、クロチルアミンなど]、アミノアルキル(炭素数2～6)(メタ)アクリレート[アミノエチル(メタ)アクリレートなど]、(b32) 2級アミノ基含有単量体: アルキル(炭素数1～6)アミノアルキル(炭素数2～6)(メタ)アクリレート[t-ブチルアミノエチルメタクリレート、メチルアミノエチル(メタ)アクリレートなど]、炭素数6～12のジアルケニルアミン[ジ(メタ)アリルアミンなど]、(b33) 3級アミノ基含有単量体: ジアルキル(炭素数1～4)アミノアルキル(炭素数2～6)(メタ)アクリレート[ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、ジブチルアミノエチル(メタ)アクリレートなど]、ジアルキル(炭素数1～4)アミノアルキル(炭素数2～6)(メタ)アクリルアミド[ジメチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミドなど]、(b34) 第4級アンモニウム塩基含有単量体: 上記(b33)を、4級化剤(炭素数1から12のアルキルクロライド、ジアルキル硫酸、ジアルキルカーボネート、およびベンジルクロライド等)を用いて4級化したもの、例えば、アルキル(メタ)アクリレート系第4級アンモニウム塩[(メタ)アクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド、(メタ)アクリロイルオキシエチルトリエチルアンモニウムクロライド、(メタ)アクリロイルオキシエチルジメチルベンジルアンモニウムクロライド、(メタ)アクリロイルオキシエチルメチルホルノアンモニウムクロライドなど]、アルキル(メタ)アクリルアミド系第4級アンモニウム塩[(メタ)アクリロイルアミノエチルトリメチルアンモニウムクロライド、(メタ)アクリロイルアミノエチルトリエチルアンモニウムクロライド、(メタ)アクリロイルアミノエチルジメチルベンジルアンモニウムクロライドなど]およびその他の第4級アンモニウム塩基含有単量体[ジメチルジアルルアンモニウムメチルサルフェート、トリメチルビニルフェニルアンモニウムクロライドなど]、

【0016】(b35) その他のカチオン系単量体: 芳香環含有カチオン性単量体[ビニルアニリン、p-アミノスチレン、N,N-ジメチルアミノスチレン等]、複素環含有カチオン性単量体[N-ビニルカルバゾール、N-ビニルイミダゾール、2-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン、N-ビニルピロリドン、N-ビニルチオピロリドン等]、およびこれらの塩(塩酸塩、リン酸塩等の無機酸塩、ギ酸塩、酢酸塩等の有機酸塩)。

【0017】(b)のうち好ましいものは(b1)特に(b12)、並びに(b2)特に(b21)および(b22)である。

【0018】(A)が2種以上の(a)から構成される共重合体の場合の共重合割合(重量比)は、好ましくは、(a1)～(a5)/(a6)～(a8)=90/10～10/90である。(A)が(a)と(b)の共重合体の場合の共重合割合は、単量体の合計重量に基づいて(b)が60重量%以下、好ましくは0.1～30%である(以下において、%は特に限定しない限り重量%を表す)。

【0019】また、(A)の、数平均分子量[GPC(ゲルパーミュエーションクロマトグラフィー)による測定: 以下Mnと略記する]は、通常1,000～5,000,000、好ましくは2,000～500,000である。

【0020】(A)は水溶液状、塊状または粉末状であり、水溶液状および塊状が好ましい。(A)は、公知のラジカル重合方法で製造することができ、溶液重合、塊状重合、乳化重合などいずれの方法でもよいが、好ましくは溶液重合(特に水溶液重合)または塊状重合である。乳化重合で得られた場合はイオン性基を中和することにより水溶液にすることができる。水溶液の場合の固形分含量は通常5～70%、好ましくは20～40%であり、pHは通常3～12、好ましくは6～10である。

【0021】(B)は水分散性バインダーを構成する樹脂であり、熱可逆性増粘作用を有しない。また、(B)は、重合工程でもしくは重合後に後述の水性媒体を使用して水分散体(水性ラテックス状もしくは樹脂粉末水分散液状、好ましくは水性ラテックス状)にされるものである。また、(B)の25℃の水への溶解度は通常5%以下、好ましくは3%以下である。(B)は、予め

(A)および後述の(C)と混合されて電極用の結合剤としてから電極材料分散液に使用されてもよく、電極材料分散液を製造する際に(B)、(A)および(C)をそれぞれ別に混合してもよい。

【0022】(B)としては、ビニル重合系樹脂(B1)、ウレタン樹脂(B2)、ポリエステル樹脂(B3)、ポリアミド樹脂(B4)、エポキシ樹脂(B5)およびポリエーテル樹脂(B6)などが挙げられる。

【0023】(B1)としては、上記の(b)として例示した単量体を構成単量体とするビニル重合系樹脂(B11)、またはフッ素原子含有単量体単位を有するビニル重合系樹脂(B12)と(B11)からなる樹脂が挙げられる。(B12)はフッ素原子含有単量体(f)および必要により(b)を構成単位とする重合体であり、(f)には、(B12)の側鎖にフルオロアルキル基を有する構造を与える単量体(f1)、および(B12)の主鎖にフルオロアルキレン基を有する構造を与える単量体(f2)が含まれる。(f1)としては以下のもの

が挙げられる。

(f 11) フッ素化アルキル(炭素数1~18)(メタ)アクリレート; パーフルオロアルキル(メタ)アクリレート [例えば、パーフルオロドデシル(メタ)アクリレート、パーフルオロn-オクチル(メタ)アクリレート、パーフルオロn-ブチル(メタ)アクリレート]、パーフルオロアルキル置換アルキル(メタ)アクリレート [例えばパーフルオロヘキシルエチル(メタ)アクリレート、パーフルオロオクチルエチル(メタ)アクリレート]、パーフルオロオキシアルキル(メタ)アクリレート [例えば、パーフルオロドデシルオキシエチル(メタ)アクリレートおよびパーフルオロデシルオキシエチル(メタ)アクリレートなど]、(f 12) フッ素化アルキル(炭素数1~18)クロトネート、(f 13) フッ素化アルキル(炭素数1~18)マレートおよびフマレート、(f 14) フッ素化アルキル(炭素数1~18)イタコネート、(f 15) フッ素化アルキル置換オレフィン(炭素数2~10またはそれ以上、フッ素原子数1~17またはそれ以上)、例えばパーフロロヘキシルエチレンなど。(f 2)としては以下のものが挙げられる。炭素数2~10またはそれ以上、およびフッ素原子の数1~20またはそれ以上であって、二重結合炭素にフッ素原子が結合したフッ素化オレフィン; 例えばテトラフルオロエチレン、トリフルオロエチレン、フッ化ビニリデン、ヘキサフルオロプロピレンなど。これらの(f)のうち好ましいものは、共重合性が良好であり安定な水分散系にし易いという点で(f 1)である。安定な水分散系であれば、得られる結合剤からなる電極材料分散液の塗工適性が優れている。

【0024】(B 11)における単量体の共重合割合(モル比)は、好ましくは(b 1)/(b 2)/(b 3)=100~50/0~30/0~20である。また、(b)のうち、親水性単量体[(b 12)、(b 21)~(b 25)、および(b 31)~(b 34)など]の構成割合は、(B 1)が水分散系を保つ範囲であれば特に限定されないが、通常、単量体合計に基づいて、0~20モル%である。また、(B 12)における単量体の共重合割合(モル比)は、好ましくは、(b)/(f)=99~70/1~30、さらに好ましくは98~90/2~10、特に好ましくは97~93/3~7である。(f)が1以上であれば、電極強度が向上する傾向にあり、30以下であれば、(B 1)の撥水性が大きくなりすぎることはなく分散安定性の良好な水分散体が得られる。また、(B 1)における(B 12)の重量割合は特に限定されないが、好ましくは(B 1)の重量に基づいて(B 12)が20~100%、さらに好ましくは80~100%である。

【0025】(B 11)および(B 12)のうち好ましいものとしては、上記の単量体を構成成分とするアクリル系樹脂[全単量体中(b 11)が80%以上(その他

の単量体が20%以下)のもの]、スチレン-アクリル系樹脂[スチレン/(b 11)の重量比が40~60/60~40であり、全単量体中におけるこれらの単量体が90%以上(その他の単量体が10%以下)のもの]、スチレン-ブタジエン系樹脂[スチレン/ブタジエンの重量比が30~70/70~30であり、全単量体中におけるこれらの単量体が80%以上(その他の単量体が20%以下)のもの]、アクリル-ブタジエン系樹脂[(b 11)/ブタジエンの重量比が30~70/70~30であり、全単量体中におけるこれらの単量体が80%以上のもの]、アクリロニトリル-ブタジエン系樹脂[アクリロニトリル/ブタジエンの重量比が30~70/70~30であり、全単量体中におけるこれらの単量体が80%以上のもの]、酢酸ビニル系樹脂[全単量体中酢酸ビニルが90%以上のもの]、エチレン-酢酸ビニル系樹脂[エチレン/酢酸ビニルの重量比が20~80/80~20であり、全単量体中におけるこれらの単量体が90%以上のもの]、エチレン-プロピレン系樹脂[エチレン/プロピレンの重量比が20~80/80~20であり、全単量体中におけるこれらの単量体が90%以上のもの]、ポリブタジエン系樹脂[全単量体中ブタジエンが80%以上のもの]、スチレン-マレイン酸系樹脂[スチレン/マレイン酸の重量比が40~60/60~40であり、全単量体中におけるこれらの単量体が70%以上のもの]、変性ポリスチレン系樹脂[全単量体中スチレンが80%以上であり、そのうちの10%以上が変性(スルホン酸変性、アミノ変性、ハロゲン化アルキル変性など)されているもの]等の樹脂が挙げられる。これらのうち、さらに好ましいものは、アクリル系樹脂、スチレン-アクリル系樹脂、およびスチレン-ブタジエン系樹脂である。

【0026】(B 11)および(B 12)のうちで特に好ましいものは、上記で好ましいものとして挙げたアクリル系樹脂、スチレン-アクリル系樹脂およびスチレン-ブタジエン系樹脂などにおけるその他の単量体として(b 2) [(B 12)の場合は(f)も含む]を含むものであり、とりわけ好ましいものは(b 2)として(b 21) [特に、(メタ)アクリル酸など]、(b 22) [特に、マレイン酸など] および/またはこれらの塩を含むものである。(b 2)の含有量は、(B 11)を構成する全単量体の重量に基づいて好ましくは1~20%、さらに好ましくは2~10%である。

【0027】(B 1)からなる水分散体において、水相での界面活性剤量が0.01ミル/g(樹脂)以下であると、(A)の増粘開始からゲル化に至る温度幅を狭くすることができるため好ましく、0.002ミル/g以下であるものがさらに好ましい。なお、水相の界面活性剤量は、(B 1)の重量に対するモル濃度である。水相中の界面活性剤量は、(B 1)50gを含む水分散体を濃度10%に希釈した後、30,000rpm×30分間

で遠心沈降させた上澄みを2.0g採り、高速液体クロマトグラフィーにて定量したものである。

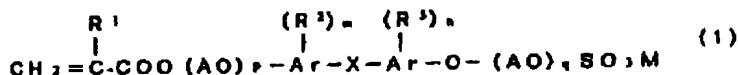
【0028】水相の界面活性剤量が0.01mℓ/g以下の水分散体を製造する方法としては、例えば、水への溶解度が低い非重合性乳化剤（例えば、HLB値が3～9のもの、例えば、炭素数22以上の脂肪酸のアミンまたはアルカリ金属の塩、炭素数15以上の脂肪酸または芳香族アルコールのエチレンオキシド1～6モル付加物等）を用いて単量体を乳化重合する方法、重合性乳化剤（d）を使用して単量体を乳化重合する方法、水溶性ポリマーを保護コロイドとして使用して単量体を乳化重合*

*する方法、有機溶剤中でイオン形成性基を有する単量体を（共）重合してポリマーを合成した後、得られたポリマーを酸またはアルカリで中和し、その後水を加えて乳化し、該溶剤を除去する方法等が挙げられる。

【0029】これらの方法のうち、高分子量の樹脂を含む水分散体が得られる点で乳化重合する方法が好ましく、（d）を使用して単量体を乳化重合する方法が特に好ましい。（d）としては、例えば、下記一般式（1）で示されるものが挙げられる。

【0030】

【化2】



【0031】式中、Arは芳香環、R¹は水素原子またはメチル基、R²およびR³は1価炭化水素基であって、m個のR²およびn個のR³のうち少なくとも1つは芳香環を有する炭化水素基である。mおよびnはm+nの平均が1～8となる0または1～5の整数、Xは共有結合、アルキレン基、アルキリデン基、アリーラルキリデン基、酸素原子、硫黄原子、スルホニル基、ビストリフルオロメチルメチレン基もしくはカルボニル基、Mはカチオン、Aは炭素数2～4のアルキレン基、pおよびqはp+qの平均が2～80となる1または2～40の整数を示す。

【0032】一般式（1）において、芳香環Arとしては、炭化水素系芳香環およびヘテロ原子を含む芳香環が挙げられる。炭化水素系としては、ベンゼン環、ナフタレン環などであり、ヘテロ原子を含む芳香環としてはチオフェン環、ピロール環などが挙げられる。

【0033】R²およびR³は1価炭化水素基であり、例えば、アルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アルキル置換アラルキル基、スチリル基、ポリスチリル基および縮合ベンジル基であり、m個のR²およびn個のR³のうち少なくとも1個（好ましくは2～7個）は芳香環含有炭化水素基である。アルキル基としては、炭素数1～24の直鎖および分岐アルキル基（メチル基、エチル基、n-およびi-プロピル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、オクチル基など）、アルケニル基としては、炭素数2～24の直鎖および分岐アルケニル基（オクテニル基、ノネニル基、デセニル基、ウンデセニル基、ドデセニル基など）、アラルキル基としては、炭素数7～18のアリーラルアルキル基（ベンジル基、2-フェニルエチル基、3-フェニプロピル基など）、ポリスチリル基としては、スチレンが2～8個縮合または付加した基、縮合ベンジル基としては塩化ベンジルなどが2～8個縮合した基などが挙げられる。これらのうち、好ましいのは、スチリル基、ポリ（重合度2～6）スチリル基、ベンジル基、縮合（縮合度2～6）ベンジル基およびこれらの基の混合基である。

【0034】また、mおよびnはm+nの平均が1～8、好ましくは2～7となる0または1～5の整数である。R²およびR³が複数個存在する場合は、それらは同一でも異なってもよい。芳香環の合計数（Arも含めて）は通常3～16、好ましくは4～12である。

【0035】Xのアルキレン基としては、メチレン基、エチレン基およびプロピレン基など；アルキリデン基としてはエチリデン基、2-プロピリデン基、1-プロピリデン基およびシクロヘキシリデン基など；並びにアリーラルアルキリデン基としてはフェニルエチリデン基などが挙げられる。Xのうち好ましいものはアルキレン基およびアルキリデン基であり、さらに好ましいものはメチレン基および2-プロピリデン基である。

【0036】Mはカチオンであり、アルカリ金属（ナトリウム、カリウム、リチウムなど）イオン、アルカリ土類金属（マグネシウム、カルシウム、バリウムなど）イオンなどの金属イオン；アンモニウムイオン；モノ～テトラアルキル置換アンモニウム（アルキル基の炭素数1～8、例えばテトラメチル、テトラエチルなど）イオン；ヒドロキシアルキル基の炭素数が2～4のアルカノールアミン（例えばモノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンなど）イオンなどが挙げられる。これらのうち好ましいものは、アルカリ金属イオンおよびアンモニウムイオンである。

【0037】炭素数2～4のアルキレン基Aには、エチレン基、プロピレン基および1, 2-, 2, 3-, 1, 3-および1, 4-ブチレン基が含まれる。エチレン基、プロピレン基およびこれらの併用が好ましい。

【0038】pおよびqは、p+qの平均が2～80、好ましくは5～60、さらに好ましくは15～40となる、1または2～40の整数である。

【0039】R²またはR³のいずれかが芳香環含有炭化水素基である場合、ラジカル重合時の乳化安定性が良好で、生成する水分散液の粒子径が最適化し易い。また、p+qの平均が5～60の場合は、疎水性または親水性が適当であり、乳化重合時の単量体の乳化安定性が良い

傾向にあり、生成する水分散体の粒子径が最適化し易い。

【0040】一般式(1)の乳化剤の例としては、ビス(ポリオキシアルキレン多環フェニルエーテル)のモノメタクリレート化硫酸エステル塩(多環フェニルの多環部分の芳香環の総数が通常3~10)が挙げられる。ビス(ポリオキシアルキレン多環フェニルエーテル)としては、(p1)多環フェノール(たとえば、スチレン化フェノール、ベンジル化フェノールなど)のホルムアルデヒド縮合物にアルキレンオキシド〔以下AOと略記；炭素数2~4のもの、例えばエチレンオキシド(EO)、1,2-プロピレンオキシド(PO)、1,2-エチレンオキシド、1,3-および1,4-ブチレンオキシドなど〕を付加したもの(この場合スチレンまたはベンジルの付加モル数はフェノール環1個当たり0.2~4個で、スチレンまたはベンジル基が直接フェノール環に付加してもよいし、フェノール環に付加したスチレンまたはベンジル基にさらに1個以上のスチレンまたはベンジル基を付加した構造でもよい)、(p2)ビスフェノール類(たとえばC-アルキル置換ビスフェノール、ハロゲン化ビスフェノール、ビスフェノールF、ビスフェノールA、シクロヘキシレンビスフェノール、ビストリフルオロメチルメチレンビスフェノール(ビスフェノールAF)、ビスフェノールS、ビスフェノールADなど)もしくはジヒドロキシジフェニル、ヒドロキシベンゾフェノンなどのフェノール類が上記と同様にスチレン化またはベンジル化されたものにAOを付加したもの、などが挙げられる。なお、(p1)の場合は、3核体以上の縮合物が副生することがあり、一般式(1)以外のモノメタクリレート化硫酸エステル塩が生成するが本発明における(d)はこれらの副生物も含む。

【0041】一般式(1)の乳化剤の製造方法としては、特公平6-62685に記載されているように、多環フェノールをホルムアルデヒドで縮合(縮合度の平均は2)させ、ついでAOを付加反応させた後、(メタ)アクリル酸と脱水、エステル化した後、通常の硫酸化剤で硫酸化したのち、必要に応じ中和する方法などが挙げられる。上記製造方法において、多環フェノールとしてはスチレンの付加モル数1~5のスチレン化フェノールなど、AOとしてはEOまたはPOなど、AOの付加モル数は2~80、硫酸化剤としてはクロルスルホン酸、無水硫酸またはスルファミン酸などが挙げられる。

【0042】(d)としては、上記の他に、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^1)\text{COO}(\text{CH}_2)_m\text{SO}_3\text{M}$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^1)\text{COO}(\text{AO})_p\text{SO}_3\text{M}$ 、および $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^1)\text{COO}(\text{AO})_p\text{CH}_2\text{COOM}$ 〔式中、 R^1 は水素原子またはメチル基、 m は1~24の整数、 A は炭素数2~4のアルキレン基、 p は2~200の整数、 M はアルカリ金属イオン、アンモニウムイオンまたはアミニウムイオンを示す。〕で示されるもの、その他特開平9-25454号公報記

載の重合性乳化剤が挙げられる。

【0043】(d)のうちで、各種単量体、特にスチレンとの共重合性が良好である点で、一般式(1)のものが好ましい。

【0044】(d)の使用量は、(b)の重量に基づいて通常0.1~20%、好ましくは1~10%である。

【0045】(B1)の水分散体を乳化重合によって製造するに際し、公知の重合開始剤が使用でき、さらに必要により連鎖移動剤、キレート剤、pH緩衝剤等を使用してもよい。

【0046】重合開始剤としては、有機系重合開始剤〔パーオキシド類(クメンハイドロパーオキシド、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキシド、パラメタンハイドロパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド等)、アゾ化合物類(アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスイソバレロニトリル等)〕、無機系重合開始剤〔過硫酸塩(過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム等)、過酸化水素等〕等が使用できる。酸化還元系の重合開始剤としては、酸化剤としての過硫酸塩または/および過酸化剤と、還元剤としてのピロ重亜硫酸ナトリウム、亜硫酸ナトリウム、硫酸水素ナトリウム、硫酸第一鉄、グルコース、ホルムアルデヒドナトリウムスルホキシレートまたは/およびL-アスコルビン酸(塩)などを組み合わせて使用できる。重合開始剤の使用量は、(b)の重量に基づいて通常0.01~5%、好ましくは0.1~3%である。

【0047】連鎖移動剤としては、 α -メチルスチレンダイマー(2,4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテン等)、ターピノーレン、テルピネン、ジペンテン、炭素数8~18のアルキルメルカプタン、炭素数8~18のアルキレンジチオール、チオグリコール酸アルキル、ジアルキルキサントゲンジスルフィド、テトラアルキルチウラムジスルフィド、クロロホルム、四塩化炭素等が使用できる。これらは、単独あるいは2種以上を組み合わせて使用できる。連鎖移動剤の使用量は、(b)の重量に基づいて通常0~15%、好ましくは0~5%である。

【0048】キレート剤としてはグリシン、アラニン、エチレンジアミン四酢酸ナトリウム等、pH緩衝剤としてはトリポリリン酸ナトリウム、テトラポリリン酸カリウム等が使用できる。キレート剤またはpH調整剤の使用量は、(b)の重量に基づいて通常0~5%、好ましくは0~3%である。

【0049】(B1)の M_n は通常2,000~5,000,000、好ましくは3,000~2,000,000である。なお、(B1)~(B6)の M_n は後述のトルエン不溶分の測定における不溶分を除いた可溶分のみを測定した M_n である。

【0050】ウレタン樹脂(B2)は、有機ポリイソシ

アネート (u 1) と活性水素原子含有成分 (u 2) を反応させてなるものである。

【0051】(B 2) の水分散体には、自己乳化型の (B 2) の水分散体と、乳化剤を用いて (B 2) を乳化した乳化剤乳化型の水分散体が含まれる。これらのうち、水相での界面活性剤量が少なくできるという点で、自己乳化型が好ましい。

【0052】自己乳化型の (B 2) は、(u 2) の少なくとも一部に、分子内に親水性基と活性水素原子含有基とを含有する化合物 (u 3) を使用することにより製造することができる。

【0053】(u 3) における親水性基には、アニオン性基、カチオン性基および非イオン性基が含まれる。

【0054】アニオン性基としては、スルホン酸基、スルファミン酸基、リン酸基、カルボキシル基およびこれらの塩が挙げられる。(u 3) における活性水素原子含有基としては、水酸基、カルボキシル基およびアミノ基などが挙げられる。

【0055】アニオン性基を有する (u 3) のうち、スルホン酸基を有する化合物としては、スルホン酸ジオール [3-(2, 3-ジヒドロキシプロポキシ)-1-プロパンスルホン酸など]、スルホポリカルボン酸 [スルホイソフタル酸、スルホコハク酸など] およびアミノスルホン酸 [2-アミノエタンスルホン酸および3-アミノプロパンスルホン酸など] が挙げられる。スルファミン酸基を有する化合物としては、スルファミン酸ジオール [N, N-ビス(2-ヒドロキシアシル)スルファミン酸(アシル基の炭素数1~6)またはそのAO付加物(AOとしてはEOまたはPOなど、AOの付加モル数1~6):例えばN, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)スルファミン酸およびN, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)スルファミン酸PO2モル付加物など] があげられる。リン酸基を有する化合物としては、ビス(2-ヒドロキシエチル)ホスフェートなどが挙げられる。カルボキシル基を有する化合物としては、ジアルキロールアルカン酸 [例えば2, 2-ジメチロールプロピオン酸(DMPA)、2, 2-ジメチロールブタン酸、2, 2-ジメチロールヘプタン酸、2, 2-ジメチロールオクタン酸など] およびアミノ酸(2-アミノエタン酸等)が挙げられる。これらの塩としては、アミン類 (トリエチルアミン、アルカノールアミン、モルホリンなど) および/またはアルカリ金属水酸化物(水酸化ナトリウムなど)などの塩が挙げられる。

【0056】カチオン性基を含有する (u 3) としては、3級もしくは4級窒素原子を有するモノオールおよびポリオール、例えばN-メチルジエタノールアミン、N, N-ジメチルジエタノールアミンなどの酸類(酢酸など)による中和物および4級化剤(ジメチル硫酸など)による4級化物などが挙げられる。イオン性基(アニオン性またはカチオン性基)含有の (u 3) を使用した

(B 2) の具体例としては、特公昭42-24192号公報および特公昭43-9076号公報に記載のものが挙げられる。

【0057】非イオン性基を有する (u 3) としては、ポリエチレングリコールおよびポリエチレンプロピレングリコール ($M_n = 100 \sim 3,000$) などが挙げられる。(u 3) としては非イオン性化合物とアニオン性化合物またはカチオン性化合物と併用してもよい。

【0058】(u 3) の活性水素原子1個当たりの M_n は、(u 3) がイオン性基を有するもの場合は好ましくは300未満であり、(u 3) が非イオン性基を有するもの場合は好ましくは50~1,500である。

【0059】自己乳化型の (B 2) を構成する (u 3) の当量は、(u 3) がイオン性化合物の場合は、(B 2) の重量に基づいて親水性基が好ましくは0.01~2ミリ当量/g、さらに好ましくは0.1~1ミリ当量/gであり、(u 3) が非イオン性化合物の場合は、(B 2) の重量に基づいて親水性基の重量が好ましくは3~30% [後述の(a 21)または(a 22)を使用する場合で、その中にポリオキシエチレン鎖(付加モル数2以上)を含む場合は、それらの重量も含む]、さらに好ましくは5~20%である。

【0060】自己乳化型の (B 2) の水分散体の製法としては、たとえば、実質的にイソシアネート基(NCO基)と非反応性の有機溶剤の存在下または非存在下で、

(u 1)、(u 3) を含む (u 2) および必要により停止剤(e)を仕込み、一段または多段法によりNCO末端ウレタンプレポリマーとし、次いで該プレポリマーを塩基 [(u 3) がアニオン性化合物の場合] または酸もしくは4級化剤 [(u 3) がカチオン性化合物の場合] で親水化(中和または4級化)するか、あるいは親水化しながら、通常10℃~60℃、好ましくは20℃~40℃で、必要により鎖伸長剤(f)、架橋剤(h)および/または停止剤(e)を含む水溶液と混合して水分散体となし、NCO基がなくなるまで伸長反応、架橋反応および/または停止反応を行い、必要により有機溶剤を留去する方法が例示できる。親水化(中和または4級化)は水分散体形成後に行ってもよい。

【0061】(u 1) としては、炭素数6~20 (NCO基の炭素原子は除く) の芳香族ジイソシアネート [例えば2, 4-および/または2, 6-トリレンジイソシアネート(TDI)、4, 4'-および/または2, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)など]、炭素数4~15の脂環式ジイソシアネート [例えばイソホロンジイソシアネート(IPDI)、ジシクロヘキシルメタン-4, 4'-ジイソシアネート(水添MDI)など]、炭素数2~18の脂肪族ジイソシアネート [例えばエチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、リンジイソシアネートなど]、炭素数8~15の芳香

脂肪族ジイソシアネート〔キシリレンジイソシアネート(XDI)など〕、並びにこれらのジイソシアネートの変性体〔例えばウレタン基、カルボジイミド基、アロファネート基、ウレア基、ビュレット基、イソシアヌレート基および／またはオキサゾリドン基を含有する変性体〕などが挙げられる。

【0062】(u2)としては、ポリエステルポリオール(u21)、ポリエーテルポリオール(u22)、ポリオレフィンポリオール(u23)、ポリマーポリオール(u24)、低分子ポリオール(u25)およびこれら

の2種以上の混合物が挙げられる。
【0063】(u21)には、縮合型ポリエステルポリオール(u211)、ポリラクトンポリオール(u212)、ひまし油系ポリオール(u213)およびポリカーボネートポリオール(u214)が含まれる。(u211)としては、たとえば、ポリオール[(u25)および／または(u22)]とポリカルボン酸(c1)との重縮合物、(u212)および(u214)としては(u25)および／または(u22)へのラクトン(c2)もしくはアルキレンカーボネート(c3)の重付加物が挙げられる。(u213)としては、ひまし油、ひまし油と(u25)および／または(u22)とのエステル交換物、並びにひまし油のEO(4~30モル)付加物などが挙げられる。

【0064】(u25)には、2価~8価またはそれ以上の炭素数2~18のアルコールが含まれる。2価アルコールとしては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、2-メチル-1,8-オクタンジオール、1,9-ノナンジオール、シクロヘキサジメタノール、ビスヒドロキシエトキシベンゼンなど、3~8価アルコールとしては、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトールなどが挙げられ、これらのAO低モル付加物(OH当量300未満; OH当量=水酸基1個当たりのMn)、およびこれらの2種以上の混合物も使用できる。

【0065】(c1)としては、炭素数2~24の脂肪族もしくは脂環式ジカルボン酸〔例えばしゅう酸、コハク酸、マロン酸、アジピン酸、グルタル酸、アゼライン酸、セバシン酸、ヘキサヒドロフタル酸、ナディック酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、テトラヒドロフタル酸など〕;炭素数8~18の芳香族ジカルボン酸〔例えばフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸など〕;炭素数8~18の3~4価またはそれ以上の脂肪族もしくは脂環式多価カルボン酸〔例えばメチルシクロヘキサトリカルボン酸、シクロペンタンテトラカルボン酸、ブタンテトラカルボン酸など〕;炭素数9~18の3~4価またはそれ以上の芳香族ポリカルボン酸〔例

えばトリメリット酸、ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸など〕;これらのエステル形成性誘導体〔例えば酸無水物、低級アルキル(炭素数1~4)エステルなど〕等;およびこれら2種以上の併用が挙げられる。これらのうち好ましいものは脂肪族ジカルボン酸、芳香族ジカルボン酸、3~4価またはそれ以上の芳香族ポリカルボン酸(無水物)およびこれら2種以上の併用であり、さらに好ましいものは脂肪族ジカルボン酸、2~4価の芳香族ポリカルボン酸およびこれら2種の併用である。(c2)としては、炭素数4~12のラクトン、例えば4-ブタノリド、5-ペンタノリド、6-ヘキサノリドなどが挙げられる。(c3)としてはアルキレン基の炭素数2~8のアルキレンカーボネート、例えばエチレンカーボネート、プロピレンカーボネートなどが挙げられる。

【0066】(u21)の具体例としては、たとえば、ポリエチレンアジペートジオール、ポリブチレンアジペートジオール、ポリエチレンブチレンアジペートジオール、ポリネオペンチルアジペートジオール、ポリネオペンチルテレフタレートジオール、ポリ(3-メチルペンチレンアジペート)ジオール、ポリカプロラクトンジオール、ポリバレロラクトンジオール、ポリヘキサメチレンカーボネートジオールなどが挙げられる。

【0067】(u22)には、活性水素原子を2~8個またはそれ以上有する開始剤のAO付加物およびそのアルキレンジハライドによるカップリング物が含まれる。AOとしては前述の(p1)で記したものの、炭素数5~12またはそれ以上のもの(例えば α -オレフィンオキサイドおよびスチレンオキサイドなど)、エピハロヒドリン(エピクロロヒドリンなど)およびこれらの2種以上の併用(ランダム付加および／またはブロック付加)が含まれる。開始剤としては、前述の(u25)、多価フェノール類〔前述の(p2)で示したビスフェノール類、ヒドロキノン、カテコールおよびレゾルシンなど〕およびアミン類などが使用できる。

【0068】(u22)としては、たとえば、ポリオキシエチレンポリオール、ポリオキシプロピレンポリオール、ポリオキシエチレンプロピレンポリオール、ビスフェノール類のEOおよび／またはPO付加物などが挙げられる。

【0069】(u23)としては、ポリアルカジエン系ポリオール、例えば1,2および／または1,4-ポリブタジエンジオールおよび水添ポリブタジエンジオールなど;およびアクリル系ポリオール、例えばヒドロキシエチル(メタ)アクリレートと他の単量体〔スチレン、アルキル(炭素数1~8)(メタ)アクリレートなど〕との共重合体が挙げられる。

【0070】(u24)としては、たとえば(u21)および／または(u22)中で、ラジカル重合性モノマー〔例えば、スチレン、(メタ)アクリロニトリ

ル、(メタ)アクリル酸エステル、塩化ビニル、これら二種以上の混合物など]をラジカル重合させ、該ラジカル重合体を分散させたもの(重合体含量は通常5~30重量%)が挙げられる。

【0071】(u21)~(u25)のOH当量(水酸基1個当たりのMn)は通常30~6,000、好ましくは300~5,000である。30以上であれば得られるポリウレタン樹脂の柔軟性があり、6,000以下であれば樹脂が柔らかすぎることはなく強度が発揮できる。また、(u25)のOH当量は通常30~300である。(u25)は(u21)~(u24)と併用するのが好ましい。併用の場合の(u25)/(u21)~(u24)の比率は1/100~50/50が好ましい。

【0072】プレポリマーの製造において、NCO基/活性水素含有基(カルボキシル基を除く)の当量比は、通常1.01~2、好ましくは1.1~1.6である。プレポリマー化の反応温度は、通常20℃~150℃、好ましくは60℃~110℃であり、反応時間は2~10時間である。プレポリマー化の終点は遊離NCO基含量が通常0.5~5重量%となった時点である。

【0073】有機溶剤としては、ケトン類(アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなど)、エステル類(酢酸エチル、酢酸ブチル、エチルセロソルブアセテートなど)、エーテル類(ジオキサン、テトラヒドロフランなど)、炭化水素類(n-ヘキサン、n-ヘプタン、シクロヘキサン、テトラリン、トルエン、キシレンなど)、塩素化炭化水素類(ジクロロエタン、トリクロロエタン、トリクロロエチレン、パークロロエチレンなど)、アミド類(ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなど)、N-メチルピロリドンなどが使用できる。

【0074】(f)および(h)としては、水、ポリアミン[炭素数2~16の、脂肪族ポリアミン(エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ジエチレントリアミンなど)、脂環族ポリアミン(イソホロンジアミン、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジアミンなど)、芳香族ポリアミン(4,4'-ジアミノジフェニルメタンなど)、芳香脂環族ポリアミン(キシリレンジアミンなど)、ヒドラジンもしくはその誘導体など]、これらのポリアミンのブロック化物[ブロック化剤としては、炭素数3~8のケトン類(アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなど)、ヒドラジン誘導体[ヒドラジン、カルボジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジドなど]および前述の(u25)が使用できる。水をのぞく(f)および必要により使用される(h)の使用量は、プレポリマー中に残存するNCO基1当量に対して(f)および(h)の活性水素原子含有基(1級および2級アミノ基など)が通常0.5~2当量、好ましくは0.9~1.2当量となるような量である。

【0075】また、必要により使用される(e)としては、分子内に活性水素原子含有基を1個有する炭素数1~12の化合物、たとえばモノアルコール(メタノール、ブタノールなど)およびモノアミン(ブチルアミン、ジブチルアミンなど)が使用できる。(e)の使用量は、プレポリマー中に残存するNCO基1当量に対して(e)の活性水素原子含有基が通常0.5当量から2.0当量、好ましくは0.9当量から1.2当量となるような量である。

【0076】ポリエステル系樹脂(B3)としては、たとえば、ポリオール類とポリカルボン酸類との重縮合物、およびポリラクトン[ポリオール類へのラクトン付加物など]が挙げられる。

【0077】ポリオール類としては、前述の(u25)および/または(u22)で例示したものと同様のものが挙げられる。これらのうち好ましいものは脂肪族2価アルコール、脂肪族3価アルコール、脂肪族4価アルコールおよびこれらの2種以上の併用(とくに2価アルコールと3価アルコールおよび/または4価アルコールとの併用)であり、さらに好ましいものは、ネオペンチルグリコール、2-ブチル-2-エチル-1,3-プロパンジオールおよび1,6-ヘキサジオールから選ばれる2価アルコールと、トリメチロールプロパンおよび/またはペンタエリスリトールとの併用である。併用の場合は2価アルコールと3価アルコールおよび/または4価アルコールとの質量比は、(99.5:0.5)~(70:30)、特に(98:2)~(80:20)が好ましい。

【0078】ポリカルボン類およびラクトンとしては、それぞれ前述の(c1)および(c2)で例示したものと同様のものが含まれる。これらのうち好ましいものは脂肪族ジカルボン酸、芳香族ジカルボン酸、3~4価またはそれ以上の芳香族ポリカルボン酸(無水物)およびこれらの2種以上の併用であり、さらに好ましいものは脂肪族ジカルボン酸、芳香族2~4価カルボン酸およびこれらの併用であり、特に好ましいものはアジピン酸および/またはセバシン酸と、イソフタル酸、テレフタル酸および(無水)トリメリット酸から選ばれる芳香族ポリカルボン酸との併用[質量比(20~50):(80~50)]である。

【0079】自己乳化型の(B3)は構成するポリオール類としては、前述の(u25)、および(u3)のうちの活性水素原子含有基として水酸基を有するもの(ポリエチレングリコール、ジアルキロールアルカン酸、スルホン酸ジオールなど)を併用することにより得ることができる。また、ポリカルボン酸類としてカルボン酸以外のアニオン性基を有するポリカルボン酸[例えばスルホイソフタル酸(塩)およびそのエステル形成性誘導体]などを併用することにより得ることもできる。

【0080】(B3)の製造法には特に制限がなく、通

常のエステル化法またはエステル交換法等で得たポリエステルを乳化して製造することができる。エステル化またはエステル交換法では、通常 100～250℃の反応温度で、必要によりポリエステル化反応に通常用いられる触媒および／または溶剤を用いてもよい。触媒としては、たとえばジブチル錫ジラウレート、オクチル酸錫、パラトルエンスルホン酸、ナフテン酸リチウムなど、溶剤としてはたとえば芳香族系溶媒〔トルエン、キシレンなど〕およびケトン系溶媒〔アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなど〕が挙げられる。

【0081】ポリアミド系樹脂（B4）としては、ポリカルボン酸類とポリアミンの縮合物、およびポリラクタム（ポリカルボン酸および／またはポリアミンのラクタム付加物）が挙げられる。ポリカルボン酸としては、前述の（c1）で例示したものと同様のものが挙げられる。ラクタムとしては炭素数 4～12 のラクタム、例えばカプロラクタムなどが挙げられる。ポリアミンとして、前述の（f）および（h）で例示したものと同様のものが挙げられる。自己乳化型の（B4）は、ポリカルボン酸類として前述の（u3）のうちの活性水素原子含有基としてカルボン酸基またはそのエステル形成性基を有するもの〔スルホポリカルボン酸（スルホイソフタル酸、スルホコハク酸など）〕などを併用することにより得ることができる。

【0082】エポキシ樹脂（B5）としては、2～8 価のポリフェノール（ビスフェノール A、水添ビスフェノール A、フェノールノボラックなど）や 2～6 価のポリアミン〔前述の（f）および（h）と同様のもの〕や 2～4 価のポリカルボン酸〔前述の（c1）と同様のもの〕にエピクロルヒドリンをアルカリ触媒下で反応させることで得られる樹脂（エポキシ当量 180～3,000 eq/g）、および米国特許 5,238,767 号明細書に記載のエポキシ系樹脂などが挙げられる。自己乳化型の（B5）は、ポリアミンの一部に活性水素含有基としてアミノ基を有する（u3）またはポリカルボン酸の一部に活性水素含有基としてカルボキシル基を有する（u3）を使用することにより得ることができる。

【0083】ポリエーテル樹脂（B6）としては、前述の（u22）で例示したものと同様の AO をアルカリあるいは酸触媒などの触媒下で開環重合することで得られる。また必要に応じて、前述の（u22）で例示したものと同様の開始剤の存在下で重合することもできる。自己乳化型の（B6）は、ポリオキシエチレン鎖の導入（EO のブロック付加など）およびイオン性基の導入（開始剤としてアミン類を使用し、その後アミノ基を 4 級アンモニウム塩とすることによりイオン性基を導入）により得ることができる。

【0084】（B2）～（B6）において、好ましいものは、水相での界面活性剤の量が少なくできるという観点で、（B1）の場合と同様に自己乳化型のものであ

る。自己乳化型の（B2）～（B6）における親水性基の好ましい当量または重量割合は（B1）の場合と同様である。

【0085】本発明において、乳化剤乳化型の（B）の水分散体は以下の方法で製造できる。

①樹脂成分を 10 μm 以下、好ましくは 3 μm 以下にボールミルなどで粉碎した後、ポリビニルアルコールやポリアクリル酸塩などの保護コロイドを溶解させた水中に分散させる方法、

②樹脂成分を溶剤に溶解しポリビニルアルコールやポリアクリル酸塩などの保護コロイドを溶解させた水中に加え、高圧ホモジナイザーやボルテックスなどを用い 10 μm 以下、好ましくは 3 μm 以下に機械乳化したのち溶剤を留去する方法など。これらの場合の（B）の水分散体の水相での界面活性剤量は実質的に含まれていないか、または 0.01 ml/g（樹脂）以下であるのが好ましい。

【0086】（B2）～（B4）および（B6）の Mn は好ましくは 1,000 以上、さらに好ましくは 10,000～1,000,000 またはそれ以上である。

（B5）の Mn は好ましくは 300 以上、さらに好ましくは 300～2,000 である。なお、Mn は後述のトルエン不溶分を除いた、トルエン可溶分のみの Mn である。

【0087】（B2）の場合は、トルエン不溶分（後述）を調整するために、架橋剤を（B2）の重量に基づいて好ましくは 0.01～10%、さらに好ましくは 1～5% 使用することができる。使用できる架橋剤としてはアルデヒド含有化合物（ホルムアルデヒド、グリオキサールなど）、ヒドラジンおよびヒドラジド含有化合物（アジピン酸ジヒドラジドなど）、オキサゾリンおよびオキサゾリジン含有化合物（2-オキサゾリン、アミド変性アジリジン化合物を加熱環化変性して得られる化合物など）が挙げられる。

【0088】（B）のトルエン不溶分は、好ましくは 5～95 重量%、さらに好ましくは 30～80 重量%である。該トルエン不溶分は、乾燥させた樹脂中のトルエン不溶分の含有率であり、（B）の水分散体を厚み 1 mm のガラスモールドに流し、30℃で一昼夜減圧乾燥し、得られたフィルム約 1 g を精秤したあと、400 ml のトルエンに 48 時間放置溶解し、重量既知の濾紙で濾過したものを上記条件で乾燥後精秤し、下式によって計算した値である。トルエン不溶分（%）＝〔濾紙上のトルエン不溶分重量／トルエンに溶解する前のフィルム重量〕×100

【0089】また、（B）のガラス転移温度（Tg）は、通常 -80～80℃、好ましくは -50～50℃である。なお、Tg は（B）の水分散体をガラスモールドに流し 30℃で 8 時間減圧乾燥して得られた、厚さ約 0.3 mm のフィルムを示差走査熱量分析計（DSC）

を用いて、窒素下、20℃/分の条件で測定した値である。

【0090】(B)の水分散体の平均粒子径(算術平均;レーザードップラー法による)は、通常0.01~10μm、好ましくは0.02~2μm、さらに好ましくは0.02~1μmである。

【0091】(B)の水分散体の固形分含量は通常10~90%、好ましくは30~70%であり、pHは通常3~12、好ましくは6~10である。

【0092】(B)の水分散体において、水性分散媒として用いられるものは、通常、水、親水性有機溶媒[例えば、1価アルコール(メタノール、エタノール、イソプロパノールなど)、グリコール類(エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコールなど)、3価以上のアルコール(グリセリンなど)、セロソルブ類(エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルなど)等]が挙げられる。これらのうち、好ましいものは水であり、親水性有機溶媒を併用する場合は、通常、分散媒合計に基づいて、親水性有機溶媒は10%以下が好ましい。

【0093】本発明において、結合剤に含まれる塩

(C)は、元素周期表I~VII族の金属の塩であれば特に限定されない。元素周期表I~VII族の金属としては、例えば、化学大辞典(化学大辞典編集委員会編:共立出版株式会社、昭和38年)の618頁に記載されている元素の周期表(短周期型)に記載されている金属元素が挙げられる。例えば、I族金属としては、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビシウムおよびセシウムなどのIa族、並びに銅、銀および金などのIb族;II族金属としては、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウムおよびバリウムなどのIIa族、並びに亜鉛およびカドミウムなどのIIb族;III族金属としては、スカンジウムおよびイットリウムなどのIIIa族、並びにホウ素、アルミニウム、ガリウムおよびインジウムなどのIIb族;IV族金属としては、ケイ素、ゲルマニウム、スズおよび鉛などのIVa族、並びにチタン、ジルコニウムおよびハフニウムなどのIVb族;V族金属としては、アンチモン、ビスマスなどのVa族、並びにバナジウム、ニオブ、タンタルなどのVb族;VI族金属としてはセレン、テルルなどのVIa族、並びにクロム、モリブデン、タングステンなどのVIb族;VII族金属としては、マンガンなどのVIIb族;などが挙げられる。

(C)は、上記の金属と無機酸から構成される塩(C1)および上記の金属と有機酸から構成される塩(C2)からなる群から選ばれる1種以上の塩である。

【0094】(C1)を構成する無機酸としては、塩酸、硫酸、硝酸、リン酸、ホウ酸、炭酸、過塩素酸およびスルファミン酸などが挙げられ、好ましいのは塩酸、硫酸、硝酸およびスルファミン酸、さらに好ましいのは塩酸、硫酸、スルファミン酸である。(C1)の具体例

としては、Ia族の金属から構成される塩、例えば塩化リチウム、塩化ナトリウム、リン酸ナトリウム、過塩素酸カリウム、スルファミン酸カリウムなど;Ia族の金属から構成される塩、例えば塩化銅、硫酸銅、リン酸銅など;IIa族の金属から構成される塩、例えば塩化マグネシウム、塩化カルシウム、スルファミン酸カルシウムなど;IIb族の金属から構成される塩、例えば塩化亜鉛、硝酸亜鉛、硫酸カドミウムなど;IIIa族の金属から構成される塩、例えば硫酸スカンジウム、スルファミン酸イットリウムなど;IIIb族の金属から構成される塩、例えば塩化アルミニウム、ホウ酸アルミニウム、過塩素酸ガリウムなど;IVa族の金属から構成される塩、例えば塩化チタン、硫酸ジルコニウムなど;V族の金属から構成される塩、例えば硝酸モリブデン;などが挙げられる。

【0095】(C2)を構成する有機酸としては、脂肪酸族有機酸[蟻酸、酢酸、シュウ酸、プロピオン酸、酪酸、ペンタン酸、ヘキサン酸など]、芳香族有機酸[安息香酸、ヒドロキシメチルベンゼンスルホン酸、フェニル酢酸など]が挙げられ、好ましいのは炭素数1~8の脂肪酸族有機酸、さらに好ましいのは蟻酸、酢酸およびシュウ酸である。(C2)の具体例としては、例えば、蟻酸ナトリウム、蟻酸カリウム、酢酸カルシウム、シュウ酸カルシウム、安息香酸ナトリウム、安息香酸カルシウム、ヒドロキシメチルベンゼンスルホン酸ナトリウムなどが挙げられる。(C)のうち好ましいのは、水溶性の塩(水への溶解度が1g以上/水1リットル)であり、さらに好ましいのは(C1)であり、特に好ましいものは元素周期表のIIa族、IIb族、IIIa族およびIIIb族の金属から構成される塩であり、最も好ましいものは周期表のIIa族またはIIb族の金属から構成される塩、およびこれらの併用である。

【0096】(C)の含有量は、(A)と(B)との固形分合計重量に基づいて、下限が好ましくは0.01%、さらに好ましくは0.02%、特に好ましくは0.05%、最も好ましくは0.1%であり、上限が好ましくは50%、さらに好ましくは45%、特に好ましくは40%、最も好ましくは30%である。(C)が0.01%以上であればバインダー樹脂のマイグレーションを防止する効果が発揮されやすく、50%以下であれば塩によるバインダー樹脂の脆化が抑えられるので好ましい。なお、前述の水分散性バインダー(B)の製造に使用される乳化剤、および前述の分子内に親水性基と活性水素原子含有基とを含有する化合物(u3)は、(C)には含まれない。

【0097】本発明の電極用結合剤の製造方法としては、下記の①~④の方法が挙げられる。

①(B)の水分散体、(A)および(C)を、該(A)の転移温度よりも低い温度で混合機で混合して得る方

法。

② (A) を構成するビニル系単量体と (B 1) を構成するビニル系単量体とを、(A) の転移温度よりも低い温度で乳化重合して得て、さらに (C) を添加する方法。

③ (A) の存在下、(B 1) を構成するビニル系単量体を、(A) の転移温度よりも低い温度で乳化重合して得て、さらに (C) を添加する方法。

④ (B) の水分散体を製造する過程において、分散媒である水中に (A) および (C) を、(A) の転移温度よりも低い温度で溶解させ、その温度で機械乳化あるいは分散をおこなう方法。

【0098】②の製造方法においては、(B 1) を構成する単量体と (A) を構成する単量体とを混合して単量体を一液にして乳化重合する方法と、(B 1) を構成する単量体と (A) を構成する単量体とを別々にして乳化重合する方法などが挙げられる。

【0099】本発明の電極用結合剤における (A) の含有量は、(A) と (B) との固形分合計重量に基づいて、好ましくは 0.001~30%、さらに好ましくは 0.005~20% である。(A) が 0.001% 以上であれば熱可逆増粘性が発揮され易く、30% 以下であれば (A) の転移温度よりも 10℃ 以上低い温度においても、結合剤の粘度が高くなりすぎることはなく取り扱い易いので好ましい。

【0100】本発明において、電極用結合剤は、

(A)、(B) および (C) 以外に必要により、水溶性高分子 (D) を、本発明の結合剤の効果を妨げない範囲の量で含んでいてもよい。(D) は 25℃ での水への溶解度が 5% を超えるものであり、(D) の Mn は通常 1,000~20,000、好ましくは 5,000~5,000 である。(D) の具体例としては、ポリビニルアルコール及びその変性体 (エチレン/酢酸ビニル = 2/98~30/70 モル比の共重合体の酢酸ビニル単位のうちの 1~80 モル% ケン化物、ポリビニルアルコールの 1~50 モル% 部分アセタール化物等)、デンプン及びその変性体 (酸化デンプン、リン酸エステル化デンプン、カチオン化デンプン等)、セルロース誘導体 (カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、等)、(メタ) アクリルアミドおよび/または (メタ) アクリル酸塩の共重合体 [(メタ) アクリルアミド重合体、(メタ) アクリルアミド- (メタ) アクリル酸塩共重合体、(メタ) アクリル酸塩重合体、(メタ) アクリル酸アルキル (炭素数 1~4) エステル- (メタ) アクリル酸塩共重合体など]、スチレン-マレイン酸塩共重合体、ポリチスチレンスルホン酸塩、ポリアクリルアミドのマニッヒ変性体、ホルマリン縮合型樹脂 (尿素-ホルマリン樹脂、メラミン-ホルマリン樹脂等)、ポリアミドポリアミンもしくはジアルキルアミン-エピクロロヒドリン共重合体、ポリエチレンイミン、カゼイン、大豆蛋

白、合成蛋白、並びにマンナンガラクトン誘導體等、およびこれらの混合物が挙げられる。また上記の塩としては、アルカリ金属 (ナトリウム、カリウム、リチウム) 塩、アンモニウム塩、有機アミン (炭素数 1~12 のアルキル基を有するモノ、ジもしくはトリアルキルアミン) 塩、および 4 級アンモニウム塩 (炭素数 1~8 のアルキル基を有し、4 個のアルキル基は同じでも異なってもよい) などが挙げられる。(D) の含有量は、

(A)、(B) および (C) の固形分合計重量に基づいて、通常 0~100 部、好ましくは 0.1~100 部、さらに好ましくは 0.1~30 部である。以上および以下において、部は重量部を示す。

【0101】本発明における電極材料分散液としては、本発明の結合剤と、電気化学素子の電極の製造に使用されている公知の電極材料 (E) の粉体もしくは繊維状物を水分散液状にしたものが挙げられる。

【0102】(E) としては、遷移金属のカルコゲン化合物、水素吸蔵合金、炭素系材料、パラジウムもしくはその塩、並びに導電性高分子からなる群から選ばれる 1 種以上が挙げられる。

【0103】遷移金属のカルコゲン化合物としては、 MnO_2 、 MnO_3 、 V_2O_5 、 V_6O_{13} 、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、 $LiNiO_2$ 、 $LiCoO_2$ 、 $LiMnO_2$ 、 Ag_2O 、 HgO 、 CuO 、 PdO_2 、 $NiOOH$ 、 TiS_2 、 FeS_2 および MoS_2 など；水素吸蔵合金としては、 $Mg-Ni$ 合金、 $La-Ni$ 合金、 $Ti-Mn$ 合金など；炭素系材料としては、フッ化カーボン、アセチレンブラック、グラファイト、ポリアクリロニトリル系およびピッチ系炭素繊維の粉碎物、 LiC_6 などの黒鉛層間化合物および炭素系層間化合物など；パラジウムもしくはその塩としては、 Pd および $PdSO_4$ など；導電性高分子としては、ポリアセチレン、ポリ-p-フェニレン、ポリチオフェンおよびポリピロールなどが挙げられる。これらの中で、好ましいものは遷移金属のカルコゲン化合物、水素吸蔵合金、炭素系材料、並びにパラジウムもしくはその塩であり、さらに好ましいものは遷移金属のカルコゲン化合物であり、特に好ましいものは $LiNiO_2$ 、 $LiCoO_2$ 、 $LiMnO_2$ などのリチウム含有化合物である。リチウム電気化学素子用にこれらのリチウム含有化合物を用いた場合に特に好ましい放電特性が得られる。

【0104】電気化学素子が電池の場合は、(E) の粉体の平均粒径 (算術平均；レーザードップラー法による) は、通常 50 μm 以下、好ましくは 1~20 μm である。これらの粉体は 2 種以上の粒径分布のピークを有するものでもよい。また、これらの粉体を 2 種以上併用する場合は、それぞれの平均粒径は同一であっても異なってもよい。

【0105】また、電気化学素子が電気二重層キャパシタの場合は、平均粒径が通常 10 μm 以下、好ましくは

1～5 μ mの粉末状活性炭、カーボンブラック、ケッチ
オンブラック、アセチレンブラックおよび繊維状活性炭
(繊維の長さは好ましくは1～10mm、平均直径/長
さの比は通常1/10～1/1,000)などの炭素系
材料、ポリアセチレン、ポリP-フェニレン、ポリピ
ロールなどの導電性高分子、並びにこれらの2種以上の
併用が挙げられる。これらの中で、好ましいものは炭素
系材料である。

【0106】本発明の電極材料分散液において、結合剤
は、(E)100部に対して通常0.1～30部(固形 10
分換算)、好ましくは5～10部を配合して使用され
る。結合剤が0.1部以上であれば、バインダーとして
の効果が高く、電気化学素子の電極としての十分な強度
を保持できる。また、30部以下であれば、空隙が充分
に生成し、電気化学素子の放電特性が向上するなど充分
な効果が期待できる。

【0107】電極材料分散液において、その固形分にお
ける割合は、(E)100部に対して、通常、(A)は
0.00001～9部、好ましくは0.0001～7部 20
(B)は0.09～21部、好ましくは0.1～18
(C)は0.0001～15部、好ましくは0.000
1～12部、(D)は0～30部、好ましくは0～25
部である。

【0108】本発明における電極材料分散液は、固形分
含量〔(A)、(B)、(C)、(D)、(E)の合
計〕が通常40～90%、好ましくは60～80%のも
のであり、水分散スラリー状である。水分散スラリー
の分散媒として用いられるものは、通常、水、親水性有
機溶媒〔例えば、前述の(B)の分散媒として挙げたも
の等〕が挙げられる。これらのうち、好ましいものは水 30
であり、親水性有機溶媒を併用する場合は、通常、分散
媒合計に基づいて、親水性有機溶媒は10%以下が好ま
しい。

【0109】本発明の電極材料分散液は、予め結合剤を
調製してから(E)等を配合する方法と、分散液を調製
すると同時に結合剤の成分を配合する方法などがあり、
いずれの方法でもよい。具体的には、例えば、以下の方
法が挙げられる。

① 予め、(A)、(B)、(C)および必要により水お
よび/または(D)を、該(A)の転移温度(T℃)より 40
10℃以上低い温度で、従来から公知の混合機(佐竹
式攪拌機、プロペラプランジャーなど)を用いて配合し
て結合剤を製造しておき、その後、(E)を混合機で配
合する方法。

② 予め結合剤を調製せずに、(A)、(B)、(C)、
必要により(D)、(E)、必要により水をそれぞれ単
独で、(A)の転移温度(T℃)より10℃以上低い温
度で配合する方法で、仕込みの順序はいずれでもよい。

③ (A)または(B)の製造時に、(C)、必要により
(D)、水または/および(E)を配合する方法。 50

【0110】通常は、前述のように配合された分散液
を、さらにボールミル等により微分散したのち、200
～400メッシュの濾過装置(ステンレス網など)で濾
過した後、減圧下で脱泡し、電極材料用分散液が得られ
る。

【0111】電極材料分散液から電極を製造する方法と
しては、集電体材料に、分散液に含まれる増粘剤(A)
の転移温度(T℃)よりも5℃以上低い温度で分散液を
塗工もしくは注型した後、直ちに(A)の転移温度(T
℃)以上に熱処理・乾燥する方法が挙げられる。集電体
材料としてはアルミ箔、銅箔やニッケル箔など;塗工手
段としてはドクターブレード、エアナイフ、ロール、カー
テンロール、ファウンテンブレードやグラビアロール
などのコーターを用いる方法;加熱手段としては熱風乾
燥炉、電熱炉および赤外線加熱炉などの加熱炉が挙げら
れる。この乾燥工程で本発明の結合剤が増粘、塩析する
ことにより、乾燥による体積収縮、バインダー樹脂のマ
イグレーションをおさえ、空隙の多い嵩高で均一で高強
度な電極が得られる。

【0112】電極を用いた電気化学素子の作製に必要な
その他の部品としては、通常、セパレーター、集電体、
導電性基材、端子、絶縁体、電池缶などである。

【0113】本発明で得られた電極は、各種の電気化学
素子の電極として使用できる。電気化学素子としては、
例えば、一次電池(マンガン乾電池、アルカリマンガン
乾電池、フッ化黒鉛・リチウム電池、二酸化マンガン・
リチウム電池、固体電解質電池、注水電池、熱電池な
ど)、二次電池(鉛蓄電池、ニッケル・カドニウム電
池、ニッケル・水素電池、ニッケル・鉄蓄電池、酸化銀
・亜鉛蓄電池、二酸化マンガン・リチウム二次電池、コ
バルト酸リチウム・炭酸系二次電池、バナジウム・リチ
ウム二次電池など;例えば米国再発行特許第33,30
6号明細書記載のもの)、電気二重層キャパシタ、アル
ミ電解コンデンサなどが挙げられる。

【0114】このようにして得られた電極を用いて作製
される電気化学素子に用いられる電解質としては、電気
化学素子が電池の場合、リチウム塩(LiClO₄、L
iBF₄、LiAsF₆、CF₃SO₃Li、LiPF₆、
LiAlCl₄、LiIなど)、ナトリウム塩(NaC
LO₄、NaBF₄、NaIなど)などがあげられる。ま
た、これらの電解質の溶剤としては、カーボネート系化
合物(エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート
など)、エーテル系化合物(テトラヒドロフラン、2-
メチルテトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、アニ
ソールなど)、ニトリル系化合物(アセトニトリル、プ
ロピオニトリル、ブチロニトリル、ベンゾニトリルな
ど)、イオウ系化合物(ジメチルスルオキシド、ジメチ
ルオルムアミド、スルホラン、メチルスルホランなど)
およびリン系化合物(リン酸トリエチル、リン酸トリメ
チルなど)などが挙げられる。これらの電解質の濃度は

通常0.1～3.0モル/Lで使用される。

【0115】電気化学素子が電気二重層キャパシタの場合の電解質としては、ホスホニウム塩（ $(C_2H_5)_3PBF_4$ 、 $(C_3H_7)_3PBF_4$ 、 $(C_4H_9)_3PBF_4$ 、 $(C_2H_5)_3PCF_3SO_3$ など）アンモニウム塩（ $(C_2H_5)_4NBF_4$ 、 $(C_3H_7)_4NBF_4$ 、 $(C_4H_9)_4NBF_4$ など）および上記のリチウム塩などが挙げられる。また、これらの電解質の溶剤としては、上記と同様のものが挙げられる。これらの電解質の濃度は通常0.1～3.0モル/Lで使用される。

【0116】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0117】製造例1（増粘剤1）

モルホリノエチルメタクリレート90部、メタクリル酸10部および2,2'-アゾビス（2,4-ジメチルバレロニトリル）0.1部をアンブルに加え、凍結脱気後密閉し、50℃で8時間重合させて、「増粘剤1」（転移温度T℃=65℃）を得た。

【0118】製造例2（増粘剤2）

N-アクリロイルピロリジン100部および2,2'-アゾビス（2,4-ジメチルバレロニトリル）1部をアンブルに加え、凍結脱気後密閉し、50℃で8時間重合させて、「増粘剤2」（転移温度T℃=56℃）を得た。

【0119】製造例3（バインダー1）

攪拌機、滴下ポンプ、窒素ガス導入管および温度計を備えた加圧反応容器に、水102部、スチレン45部、メチルメタクリレート9部、メタクリル酸4部、重合性乳化剤としてビス（ポリオキシエチレン多環フェニルエーテル）メタクリレート化硫酸エステルアンモニウム塩〔一般式（1）でR¹がメチル基、R²およびR³はスチリル基、Arはベンゼン環、Xはメチレン基、m+nは2～6でその平均が5、Aはエチレン基、Mはアンモニウム、p+qは23～25でその平均が24〕5部、過硫酸ナトリウム1部およびラウリルメルカプタン0.2部を仕込み、攪拌下、系内を窒素ガスで置換後、滴下ポンプからブタジエン37部を圧入し、50℃で30時間、さらに85℃で5時間反応させた。次いで減圧下で未反応モノマーをストリッピングし、水酸化ナトリウム水溶液でpH9.5に調整することによって、固形分47.9%、水相の乳化剤量0.0008ミリモル/g（樹脂）の水分散性スチレン-ブタジエン系樹脂バインダー（以下「バインダー1」という）を得た。

【0120】製造例4（バインダー2）

重合性乳化剤としてビス（ポリオキシエチレン多環フェニルエーテル）メタクリレート化硫酸エステルアンモニウム塩〔一般式（1）でR¹がメチル基、R²およびR³はベンジル基、Arはベンゼン環、Xはメチレン基、m+nは4～6でその平均が5、Aはエチレン基、Mはア

ンモニウム、p+qは20～24でその平均が22〕5部を用いた以外は製造例3と同様にして、固形分47.9%、水相の乳化剤量0.0010ミリモル/g（樹脂）の水分散性スチレン-ブタジエン系樹脂バインダー（以下「バインダー2」という）を得た。

【0121】製造例5（バインダー3）

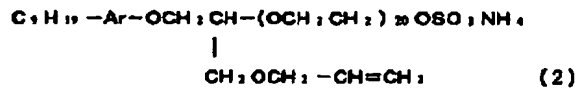
重合性乳化剤としてビス（ポリオキシアルキレン多環フェニルエーテル）メタクリレート化硫酸エステルアンモニウム塩〔一般式（1）でR¹がメチル基、R²およびR³はスチリル基およびベンジル基で、スチリル基とベンジル基の比率は平均で1/1モル、Arはベンゼン環、Xはメチレン基、m+nは5～7でその平均が6、Aはエチレン基およびプロピレン基でエチレン基が平均19個とプロピレン基が平均4個のランダム共重合体、Mはアンモニウム、p+qは20～24でその平均が23〕5部を用いた以外は製造例3と同様にして、固形分47.9%、水相の乳化剤量0.0003ミリモル/g（樹脂）の水分散性スチレン-ブタジエン系樹脂バインダー（以下「バインダー3」という）を得た。

【0122】製造例6（バインダー4）

製造例3と同様の反応容器に、水102部、n-ブチルメタクリレート45部、メチルメタクリレート46部、メタクリル酸4部、重合性乳化剤として下記式（2）で示される乳化剤5部、過硫酸ナトリウム1部およびラウリルメルカプタン0.2部を仕込み、攪拌下、系内を窒素ガスで置換後、50℃で30時間、さらに85℃で5時間反応させた。次いで減圧下で未反応モノマーをストリッピングし、水酸化ナトリウム水溶液でpH9.5に調整することによって、固形分47.9%、水相の乳化剤量0.0003ミリモル/g（樹脂）の水分散性アクリル系樹脂バインダー（以下「バインダー4」という）を得た。

【0123】

〔化3〕



【0124】ここで、Arはフェニレン基を示す。

【0125】製造例7（バインダー5）

製造例3と同様の反応容器に、水102部、スチレン15部、n-ブチルメタクリレート37部、メチルメタクリレート39部、メタクリル酸4部、重合性乳化剤としてビス（ポリオキシエチレン多環フェニルエーテル）メタクリレート化硫酸エステルアンモニウム塩〔一般式（1）でR¹がメチル基、R²およびR³はスチリル基、Arはベンゼン環、Xはメチレン基、m+nは5～6でその平均が5.5、Aはエチレン基、Mはアンモニウム、p+qは55～60でその平均が58〕5部、過硫酸ナトリウム1部およびラウリルメルカプタン0.2部を仕込み、攪拌下、系内を窒素ガスで置換後、製造例6

と同様の条件で反応、ストリッピング、pH調整をすることによって、固形分 47.9%、水相の乳化剤量 0.0018 ミリモル/g (樹脂) の水分散性アクリル系樹脂バインダー (以下「バインダー 5」という) を得た。

【0126】製造例 8 (バインダー 6)

製造例 3 と同様の反応容器に、水 102 部、スチレン 45 部、メタクリル酸ブチル 20 部、メチルメタクリレート 26 部、メタクリル酸 4 部、重合性乳化剤としてアクリロイルポリオキシプロピレン (重合度 = 12) 硫酸エステルナトリウム 5 部、過硫酸ナトリウム 1 部およびラウリルメルカプタン 0.2 部を仕込み、攪拌下、系内を窒素ガスで置換後、製造例 6 と同様の条件で反応、ストリッピング、pH調整をすることによって、固形分 47.9%、水相の乳化剤量 0.0080 ミリモル/g (樹脂) の水分散性アクリル系樹脂バインダー (以下「バインダー 6」という) を得た。

【0127】製造例 9 (バインダー 7)

メチルメタクリレートのうちの 2 部をパーフルオロデシル (メタ) アクリレートに代えた以外は製造例 3 と同様にして固形分 47.7%、水相の乳化剤量 0.0010 ミリモル/g (樹脂) の水分散性スチレン-ブタジエン系樹脂バインダー (以下「バインダー 7」という) を得た。

【0128】製造例 10 (バインダー 8)

*

* メチルメタクリレートをパーフルオロデシル (メタ) アクリレートに代えた以外は製造例 3 と同様にして固形分 47.9%、水相の乳化剤量 0.0009 ミリモル/g (樹脂) の水分散性スチレン-ブタジエン系樹脂バインダー (以下「バインダー 8」という) を得た。

【0129】[リチウム二次電池]

実施例 1~8、および比較例 1~6

<リチウム二次電池電極用の電極材料分散液> ステンレス製ビーカーに、それぞれ表 1 に記載のバインダー 14 部、増粘剤の 20 重量%水溶液 0.1 部および塩 0.7 部を仕込み、プロペラブランジャーで混合して結合剤を製造した。これらの結合剤 14.1 部 (ただし、比較例 3 は 14.5 部) の各々に、平均粒径 10 μm の LiC₂O₂ 100 部、平均粒径 20 μm アセチレンブラック 4 部および水 30 部を加え、プロペラブランジャーを用い 200 rpm で 30 分間混合して正極用電極材料分散液 (s1) ~ (s14) を製造した。また、上記の結合剤 14.1 部 (ただし、比較例 3 は 14.5 部) の各々に、平均粒径 10 μm の LiC₆ 100 部および水 30 部を加え、プロペラブランジャーを用い 200 rpm で 30 分間混合して負極用電極材料分散液 (r1) ~ (r14) を得た。

【0130】

【表 1】

	電極材料分散液の品名	バインダー No.	増粘剤 No.	使用した塩
実施例	1 (s1) または (r1)	1	1	硫酸マグネシウム
	2 (s2) または (r2)	2	1	硫酸マグネシウム
	3 (s3) または (r3)	3	1	塩化カルシウム
	4 (s4) または (r4)	4	2	塩化カルシウム
	5 (s5) または (r5)	5	2	スルファミン酸カルシウム
	6 (s6) または (r6)	6	2	硫酸亜鉛
	7 (s7) または (r7)	7	1	硫酸亜鉛
	8 (s8) または (r8)	8	2	硫酸亜鉛
比較例	1 (s9) または (r9)	1	なし	なし
	2 (s10) または (r10)	PE*1)	なし	なし
	3 (s11) または (r11)	1	MC*2)	なし
	4 (s12) または (r12)	1	1	なし
	5 (s13) または (r13)	2	1	なし
	6 (s14) または (r14)	1	なし	硫酸マグネシウム

*1) PE は、ポリエチレンエマルジョン [三井石油化学 (株) 製「ケミパール S-100」 (固形分 50 重量%)]

*2) MC は、メチルセルロース [信越化学 (株) 製「M-10000」]、ここでは MC の 20 重量%水溶液 0.5 部を配合した。

【0131】実施例 9~16 および比較例 7~12 ; <リチウム二次電池電極の作製> 表 2 に記載の分散液 (s1) ~ (s14) を、アルミニウム箔 (長さ 5 cm × 幅 1 cm × 厚さ 20 μm) に塗工量 250 g/m² になるように 25℃ でブレードコーターを用いて塗工し、熱風温度 120℃ の熱風乾燥機で 5 分間乾燥し正極の電

極 (s1+) ~ (s14+) を得た。表 2 に記載の分散液 (r1) ~ (r14) を、ニッケル箔 (長さ 5 cm × 幅 1 cm × 厚さ 20 μm) に塗工量 250 g/m² になるように 25℃ でブレードコーターを用いて塗工し、上記正極と同様の乾燥条件で負極の電極 (r1-) ~ (r14-) を得た。

【0132】各実施例および比較例で得られた電極の空隙率を下記の測定・評価方法で試験した。その結果を表2に示す。

【0133】電極の空隙率の測定法：水銀ポロシオメーター（島津製作所製「ポロサーザー9310」）を用いて、得られた電極の水銀の圧入量と接触式厚み測定機（OZAKI MFG. 社製「GS-10」）を用い電極の厚みを測定し、次式より空隙率を算出した。

【0134】空隙率(%) = $2 \times \{ \text{水銀の圧入量}(\mu\text{l}) / [\text{電極の厚み}(\text{mm}) - 20(\text{mm})] \}$

【0135】

【表2】

	電極の品名	使用した電極材料分散液	空隙率(%)
実施例	9 (s1+)	(s1)	35
	(r1-)	(r1)	36
	10 (s2+)	(s2)	36
	(r2-)	(r2)	37
	11 (s3+)	(s3)	40
	(r3-)	(r3)	42
	12 (s4+)	(s4)	38
	(r4-)	(r4)	37
	13 (s5+)	(s5)	37
	(r5-)	(r5)	38
	14 (s6+)	(s6)	34
	(r6-)	(r6)	33
	15 (s7+)	(s7)	33
	(r7-)	(r7)	35
	16 (s8+)	(s8)	15
	(r8-)	(r8)	17
比較例	7 (s9+)	(s9)	17
	(r9-)	(r9)	16
	8 (s10+)	(s10)	15
	(r10-)	(r10)	14
	9 (s11+)	(s11)	15
	(r11-)	(r11)	13
	10 (s12+)	(s12)	12
	(r12-)	(r12)	14
	11 (s13+)	(s13)	20
	(r13-)	(r13)	19
	12 (s14+)	(s14)	16
	(r14-)	(r14)	17

* 【0136】実施例17～24および比較例13～18；

＜リチウム二次電池の作製＞表3に記載の電極を用いて、図1に示すようなリチウム2次電池(X1)～(X14)を作製した。ここで、電解質としては、溶媒（プロピレンカーボネート／エチレンカーボネートの混合物で混合重量比＝5/5）にLiPF₆を1モル/L溶解したものを用いた。セパレーターとしてはポリプロピレン製の微多孔膜、集電体としてはアルミニウム箔を用いた。

10

【0137】リチウム二次電池の特性：リチウム二次電池を0.5mAの定電流で充電を行った後、放電開始時の放電電圧と放電30時間後の放電電圧を測定した。そしてさらにこの充電と放電を繰り返して、各サイクル数における放電電気を測定した。測定結果を表3に示す。

*

20

【0138】電極強度：リチウム二次電池について、放電サイクルテストを100回行った後、電極を取り出しアセトン50mlで洗浄し、風乾した後、10回の折り曲げ試験を行い、折り曲げ部の電極の亀裂の様子を観察した。評価基準は以下の通りである。

◎：亀裂なし ○：折り曲げ部の5～20%が亀裂

△：折り曲げ部の30～50%が亀裂 ×：折り曲げ部の50%以上が亀裂評価結果を表3に示す。

【0139】

【表3】

		リチウムイオン電池の品名	使用した電極	放電時間とその放電電圧 (V)		各サイクル数での放電電容量 (mAh)			電極強度
				放電開始時	放電30時間	1回	50回	100回	
実施例	17	(X1)	{s1+} {r1-}	4.3	4.0	15.5	13.5	10.8	◎
	18	(X2)	{s2+} {r2-}	4.5	4.0	15.7	13.6	11.0	◎
	19	(X3)	{s3+} {r3-}	4.1	3.7	15.0	13.2	10.8	◎
	20	(X4)	{s4+} {r4-}	4.2	3.9	15.8	13.9	10.8	◎
	21	(X5)	{s5+} {r5-}	4.2	3.9	16.3	14.3	11.3	◎
	22	(X6)	{s6+} {r6-}	4.4	3.8	16.0	14.2	11.0	◎
	23	(X7)	{s7+} {r7-}	4.4	4.0	16.0	14.4	11.5	◎
	24	(X8)	{s8+} {r8-}	4.4	3.9	16.0	14.5	11.2	◎
比較例	13	(X9)	{s9+} {r9-}	3.7	3.2	11.5	9.5	7.1	△
	14	(X10)	{s10+} {r10-}	3.5	2.9	10.9	9.4	7.3	△
	15	(X11)	{s11+} {r11-}	3.9	3.3	12.0	10.8	8.5	○
	16	(X12)	{s12+} {r12-}	4.2	3.6	15.3	13.1	9.9	○
	17	(X13)	{s13+} {r13-}	4.0	3.5	15.5	13.3	10.1	○
	18	(X14)	{s14+} {r14-}	3.8	3.6	11.7	9.8	7.8	○

【0140】[電気二重層キャパシタ]

実施例25～32および比較例19～24；

＜電気二重層キャパシタ電極用の電極材料分散液の製造

＞ステンレス製ビーカーに、それぞれ表4に記載のバイ

ンダー14部、増粘剤の20重量%水溶液0.1部および塩0.7部を仕込み、プロペラブランジャーで混合し

て結合剤を製造した。これらの結合剤14.1部（た

*し、比較例21は14.5部）の各々に、平均粒径2μmの石油ピッチ系活性炭粉末100部、平均粒径20μmのアセチレンブラック40部および水30部を加え、プロペラブランジャーを用い200rpmで30分間混合し電極材料分散液（k1）～（k14）を製造した。

【0141】

【表4】

	電極材料分散液の品名	ハインダーNo.	増粘剤No.	使用した塩
実施例	25 (k1)	1	1	硫酸マグネシウム
	26 (k2)	2	1	硫酸マグネシウム
	27 (k3)	3	1	塩化カルシウム
	28 (k4)	4	2	塩化カルシウム
	29 (k5)	5	2	スルファミン酸カルシウム
	30 (k6)	6	2	硫酸亜鉛
	31 (k7)	7	1	硫酸亜鉛
	32 (k8)	8	2	硫酸亜鉛
比較例	19 (k9)	1	なし	なし
	20 (k10)	PE*1)	なし	なし
	21 (k11)	1	MC*2)	なし
	22 (k12)	1	1	なし
	23 (k13)	2	1	なし
	24 (k14)	1	なし	硫酸マグネシウム

*1) PEは、ポリエチレンエマルジョン [三井石油化学 (株) 製「ケミバールS-100」 (固形分50重量%)]

*2) MCは、メチルセルロース [信越化学 (株) 製「M-10000」]、ここではMCの20重量%水溶液0.5部を配合した。

【0142】実施例33～40および比較例25～30<電気二重層キャパシタ電極の作製>表5に記載の分散液を、エッチングしたアルミニウム箔（長さ5cm×幅1cm×厚さ20μm）に塗工量250g/m²になるように25℃でブレードコーターを用いて塗工し、熱風温度120℃の熱風乾燥機で5分間乾燥し電気二重層キャパシタ用の分極性電極（k1+）～（k14+）を得た。

【0143】各実施例および比較例で得られた電極の空*

	電極の品名	使用した電極材料分散液	空隙率(%)	電極強度
実施例	33 (k1+)	(k1)	38	◎
	34 (k2+)	(k2)	41	◎
	35 (k3+)	(k3)	41	◎
	36 (k4+)	(k4)	40	◎
	37 (k5+)	(k5)	39	◎
	38 (k6+)	(k6)	42	◎
	39 (k7+)	(k7)	39	◎
	40 (k8+)	(k8)	40	◎
比較例	25 (k9+)	(k9)	24	△
	26 (k10+)	(k10)	19	△
	27 (k11+)	(k11)	20	△
	28 (k12+)	(k12)	38	○
	29 (k13+)	(k13)	40	○
	30 (k14+)	(k14)	22	△

【0145】実施例41～48および比較例31～36<電気二重層キャパシタの作製>表6に記載の分極性電極を用いて、図2に示すような電気二重層キャパシタ（Y1）～（Y14）を作製した。ここで、電解液としては、溶媒（プロピレンカーボネート／エチレンカーボネートの混合物で混合重量比＝5／5）に（C₂H₅）₄PBF₄を1.0モル／L溶解したものをを用いた。セパ※

*空隙率を上記と同様の測定方法で試験した。また、作製した電極で10回の折り曲げ試験を行い、折り曲げ部の電極の亀裂の様子を観察した。

評価基準；◎：亀裂なし ○：折り曲げ部の5～20%が亀裂 △：折り曲げ部の30～50%が亀裂 ×：折り曲げ部の50%以上が亀裂。空隙率と電極強度の試験結果を表5に示す。

【0144】

【表5】

※レーターとしてはポリプロピレン製の微多孔膜を用いた。

【0146】電気二重層キャパシタの特性：電気二重層キャパシタに1mA定電流で放電し、静電容量および内部抵抗を測定した。結果を表6に示す。

【0147】

【表6】

		キャパシタの 品名	使用した電極	静電容量 (F/g)	内部抵抗 (mΩ/cm)
実施例	41	(Y1)	(k1+)	28	31
	42	(Y2)	(k2+)	30	30
	43	(Y3)	(k3+)	28	28
	44	(Y4)	(k4+)	30	27
	45	(Y5)	(k5+)	31	30
	46	(Y6)	(k6+)	30	27
	47	(Y7)	(k7+)	28	29
	48	(Y8)	(k8+)	30	28
比較例	31	(Y9)	(k9+)	12	47
	32	(Y10)	(k10+)	11	51
	33	(Y11)	(k11+)	12	58
	34	(Y12)	(k12+)	24	36
	35	(Y13)	(k13+)	25	35
	36	(Y14)	(k14+)	13	45

【0148】

【発明の効果】本発明の電気化学素子の電極用結合剤からなる電極材料分散液は、常温で低粘度であり、集電体に塗工する工程での塗工適性が良好であり、塗工面にストリーク（スジ）などが発生しにくく、製造される電極を使用した電気化学素子は短絡が発生しにくく、素子の長寿命化につながる。また、電極の製造工程における乾燥収縮が少ないので、空隙率の高い電極を製造することができるので、電気化学素子の電極と電解質の接触面積を増加させ、電気化学素子の電極反応を促進する。従って、より大きな放電電圧と放電電流量、またはより大きな静電容量を得ることができる。さらに、本発明の結合剤を用いた電極材料分散液は、塗工後の加熱乾燥時にバインダー樹脂のマイグレーションが起こりにくく、バインダー樹脂が均一に残存した電極になり、高強度の電極を製造することができる。従って、電気化学素子の小型化および長寿命化にきわめて有効である。

【図面の簡単な説明】

* 【図1】断面図

【符号の説明】

- 1 正極
- 2 負極
- 3 電解液
- 4 集電体
- 5 セパレーター
- 6 電池缶

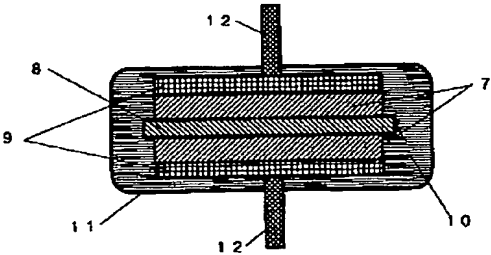
【図2】断面図

【符号の説明】

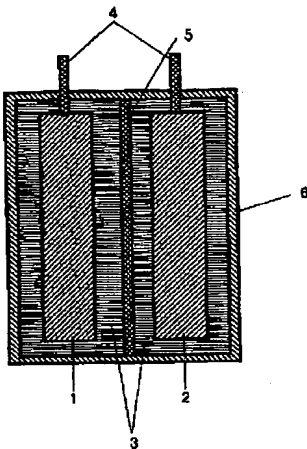
- 7 分極性電極
- 8 セパレーター
- 9 導電性基材
- 10 電解液
- 11 ケース
- 12 リード線

*

【図2】



【図1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード(参考)
H 0 1 G 9/058		H 0 1 G 9/04	
H 0 1 M 10/40		9/24	B
(72)発明者 村橋 智至		(72)発明者 今村 公洋	
京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋		大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器	
化成工業株式会社内		産業株式会社内	
(72)発明者 小林 由香里		F ターム(参考) 5H029 AJ11 AK03 AL01 AM03 AM05	
京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋		AM07 BJ04 BJ12 CJ02 CJ06	
化成工業株式会社内		CJ22 CJ23 DJ08 EJ12 HJ01	
(72)発明者 山田 勝典		HJ02 HJ14	
京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋		5H050 AA14 BA03 BA04 BA06 BA09	
化成工業株式会社内		BA11 BA17 CA08 CB01 DA11	
(72)発明者 上野 義之		EA23 EA24 GA02 GA22 GA23	
京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋		HA01 HA02 HA14	
化成工業株式会社内			